

**Untersuchungen zur
Wirkungsweise ionenselektiver Elektroden
(Abschätzung von Standardaustauschstromdichten)**

Karl Cammann

1975





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551923_0020

Untersuchungen zur
Wirkungsweise ionenselektiver Elektroden
(Abschätzung von Standardaustauschstromdichten)

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie-Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von
Karl Cammann
München 1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. B. Stuke

Auswärtiger Gutachter: Prof. Dr. H. Gerischer, Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 21.3.1975

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1971 - 1975 am Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität München.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. G. Ertl , der mir diese Arbeit übertrug , danke ich herzlich für die entgegenkommende Unterstützung.

Mein besonderer Dank gilt meinen akademischen Lehrern Herrn Prof.Dr. H. Gerischer , Direktor des Fritz-Haber-Instituts der Max - Planck - Gesellschaft in Berlin , sowie Herrn Prof.Dr. B. Stuke für viele Hinweise und Ratschläge und der kritischen Durchsicht des Manuskripts .

Herrn Prof.Dr. H. G. Huckenholz , Vorstand des Instituts für Mineralogie und Petrographie, danke ich für die großzügige Erlaubnis zur Benutzung der Institutseinrichtungen, für die finanzielle Unterstützung und für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Er beriet mich besonders bei den mineralogischen Aspekten der Festkörper - Kristall - Elektroden .

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung</u>	1
2. <u>Aufgabenstellung</u>	9
3. <u>Theoretische Deutungsversuche</u>	12
3.1 Die Adsorptionspotential-Theorie	14
3.2 Die Membranpotential-Theorie	14
3.3 Die Phasengrenzpotential-Theorie	16
3.4 Die Segmentpotential-Theorie	19
3.5 Einfluß der Reaktionskinetik auf das Elektrodenpotential	25
4. <u>Experimentelle Untersuchungsmethoden</u>	32
4.1 Elektrodenersatzschaltbilder	33
4.2 Potentiometrische Messungen	38
4.3 Messungen unter Stromfluß	40
4.3.1 Bestimmung der Austauschstromdichte	40
4.3.2 Galvanostatischer Einschaltvorgang unter vernach- lässigbarer Diffusionspolarisation in der Lösung	43
4.3.3 Galvanostatischer Einschaltvorgang unter Berück- sichtigung der Diffusionspolarisation in der Lösung	48
4.3.4 Versuchsaufbau bei Messungen unter Stromfluß	51
4.4 Meßtechnische Problematik	55
5. <u>Untersuchungen an Ag_2S-Membran-Elektroden</u>	58
5.1 Herstellung von Ag_2S -Niederschlagsmembran- Elektroden	58
5.2 Elektrische Eigenschaften von Ag_2S	60
5.3 Potentiometrische Messungen mit Ag_2S -Membran- Elektroden	64
5.4 Bestimmung des Leitungsverhaltens von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$	75
5.5 Galvanostatische Einschaltmessungen an einer Ag-Metallelektrode	86
5.6 Quasistationäre Strom/Spannungs-Kurven an Ag und Ag_2S -Elektroden	91

6.	<u>Untersuchungen an pNa-Glasmembran-Elektroden</u>	105
7.	<u>Untersuchungen an pK-Flüssigmembran-Elektroden</u>	119
8.	<u>Schlußfolgerungen</u>	140
9.	<u>Zusammenfassung</u>	141
	Verzeichnis der Symbole	143
	Literaturverzeichnis	146

1. Einleitung

In der Elektrochemie stellen Elektroden Einrichtungen dar, mit denen man Ladungsverschiebungen und -trennungen, die an Phasengrenzen entstehen, feststellen oder aber auch mittels eines aufgezwungenen Stromflusses erzeugen und verändern kann. Neben den bekannten Elektroden erster, zweiter und dritter Art scheinen sich die ionenselektiven Elektroden als eigene Gruppe durchzusetzen.

Bezüglich der Nomenklatur sei vermerkt, daß die ersten kommerziell erhältlichen ionenselektiven Elektroden, die natriumempfindlichen Glasmembran-Elektroden, noch als ionenspezifische Elektroden [1] bezeichnet wurden. Nachdem man aber feststellen mußte, daß bei ihnen im Gegensatz zur pH-Glasmembran-Elektrode weit mehr Ionen bei der Potentialeinstellung mitwirken und damit bei der analytischen Anwendung stören können, beschränkte man sich auf die semantisch weniger einschränkenden Adjektive sensitiv [2,3] oder selektiv [4,5].

In diesem Sinne sind ionenselektive Elektroden elektrochemische Halbzellen, bei denen an der Phasengrenze: Elektrode/ Lösung eine Potentialdifferenz auftritt, die überwiegend von der Aktivität eines Ions in der Lösung abhängt.

Zur Messung der entscheidenden Galvanispannungsänderung muß die ionenselektive Halbzelle mit einer Bezugsselektrode komplettiert werden.

Unter Berücksichtigung der üblichen Bauweise ionenselektiver Elektroden, bei der der reversible Übergang von der Ionen- zur Elektrodenleitung meist mittels einer "inneren Ableitelektrode" zweiter Art erfolgt, ergibt sich das in Abb. 1 skizzierte Meßprinzip.

An der Phasengrenze: elektroaktive Membran/ Meßlösung ent-

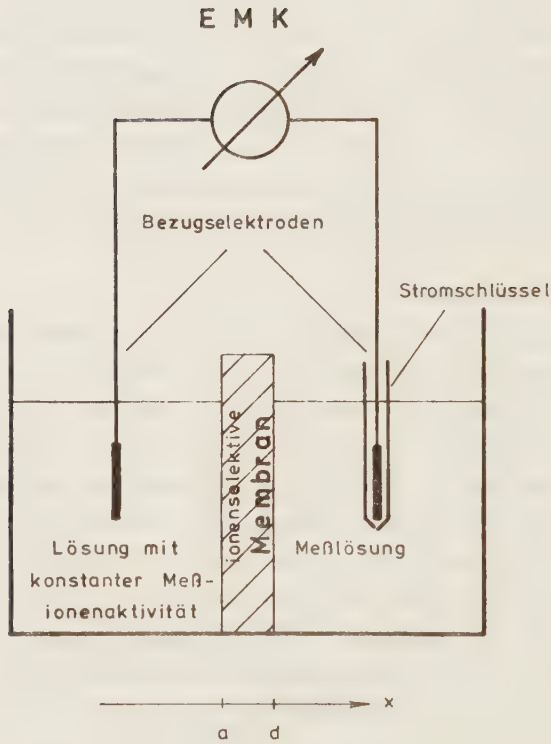


Abb.: 1 Prinzip der Ionenaktivitätsmessung

Gemessen wird die EMK der Meßkette:

Bezugs- elektrode	Lösung mit konst. Meßionen- aktivität	ionen - selektive MEMBRAN	Meßlösung mit unbe- kannter Meß- ionenaktivität	Bezugs- elektrode
----------------------	--	---------------------------------	--	----------------------

steht eine Potentialdifferenz, die im Idealfall auf Variationen der Meßionenaktivität gemäß der bekannten Nernst-Gleichung reagiert. Je weniger Fremdionen bei der Potentialeinstellung stören, desto selektiver ist die betreffende Membran.

Die Bezeichnung Membran soll hier nicht zu der irrigen Auffassung verleiten, man hätte es mit Wandstärken biologischen Ausmaßes zu tun. Anders als bei den biologischen Membranen mit Wandstärken $< 100[\text{\AA}]$ beträgt die Dicke der ionenselektiven Membran bei den kommerziell erhältlichen Elektroden oft $> 1[\text{mm}]$. Sie richtet sich nach den mechanischen und elektrischen Eigenschaften des betreffenden elektroaktiven Materials. Man kann bei Glasmembranen mit Wandstärken von ca. $0,1[\text{mm}]$, bei Austauschermembranen mit $1 - 3[\text{mm}]$ und bei den Festkörpermembranen mit $3 - 6[\text{mm}]$ rechnen.

Man verwendet den Membranbegriff wegen der Ähnlichkeit des Versuchsaufbaus mit dem, der bei den klassischen Untersuchungen an semipermeablen Membranen verwendet wurde.

Die Ionenselektivität der Membran kann mittels eines Selektivitätsverhältnisses quantifiziert werden. Man gewinnt es empirisch durch Anpassen der folgenden, der Nernst-Gleichung ähnlichen, Gleichung an die experimentellen Ergebnisse:

$$E = E_o + S \cdot \log \left[a_M + \sum_S K_{M-S}^{\text{Pot}} \cdot a_S^{z_M/z_S} \right] [\text{V}] \quad (1)$$

Hierin bedeuten:

- E EMK der Meßkette, bestehend aus einer ionenselektiven Elektrode und einer Bezugsselektrode
- E_o EMK der Meßkette beim Bezugszustand: $a_M=1$; $a_S=0$
- S empirische Konstante, genannt: Steilheit,
bei Kationen +, bei Anionen -

a_M	Meßionenaktivität in der Lösung
a_S	Störionenaktivität in der Lösung
K_{M-S}^{Pot}	empirische Konstante, genannt: Selektivitätsverhältnis, aus potentiometrischen Messungen erhältlich
z_M	Wertigkeit des Meßions
z_S	Wertigkeit des Störions

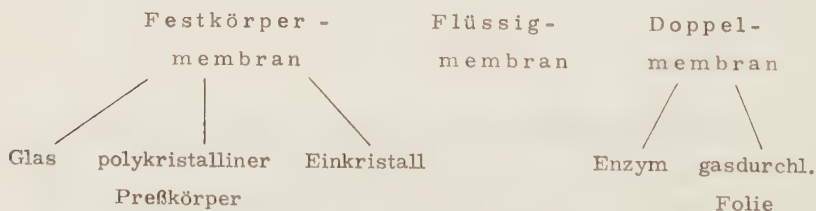
Gleichung (1) wurde von Nikolsky [7] abgeleitet. Die in ihr steckenden Grundannahmen werden an späterer Stelle erläutert.

K_{M-S}^{Pot} wird mindestens als bereichsweise konstant angenommen.

Je kleiner der Wert von K_{M-S}^{Pot} in Gleichung (1), je selektiver ist die Elektrode bezüglich der betrachteten Ionenkombination. Die Namensgebung bei den ionenselektiven Elektroden richtet sich meist nach dem Ion mit dem größten Selektivitätsverhältnis. Man spricht dann von einer Natrium-, Calcium-, Fluorid-Elektrode usw..

Bei einer genaueren Beschreibung gibt man zusätzlich auch noch den Konstruktionstypus an, also z. B. natriumselektive Glasmembran-Elektrode, calciumselektive Flüssigmembran-Elektrode oder fluoridselektive Festkörpermembran-Elektrode.

Die ionenselektiven Elektroden lassen sich nach Art ihres Aufbaus wie folgt klassifizieren:



Unter Doppelmembran-Elektrode versteht man eine Elektrode, die

vor der eigentlichen elektroaktiven Membran noch eine weitere enthält, die im Falle der Enzym-Elektrode erst das von der ionenselektiven Membran angezeigte Ion freisetzt, im Falle der gasdurchlässigen Folie nur neutrale Gasmoleküle passieren läßt (vergl. Abb. 2c).

Die im Handel erhältlichen ionenselektiven Elektroden gleichen in ihrem Aufbau den bekannten pH- Glaselektroden. In einigen Fällen (z. B. bei den Ag_2S - Niederschlagsmembran-Elektroden) gelingt die innere Potentialableitung auch ohne Elektrolytlösung und Elektrode zweiter Art. Solche Elektroden mit Festkörperkontaktierung (meist $\text{Cu/Leitsilberkleber/Ag}_2\text{S}$) werden auch als "solid-state" Elektroden bezeichnet.

Ionenselektive Elektroden mit einer flüssigen aktiven Phase (organischer Ionenaustauscher) sind, was die Stabilität der entscheidenden Phasengrenzflächen anbetrifft, schwieriger zu gestalten. Um reproduzierbare elektrochemische Eigenschaften zu erzielen, muß diese Fläche mit einem inerten (die Ionenselektivität nicht beeinflussenden) Trägermaterial stabilisiert werden. Dazu kann eine Dialysemembranfolie oder ein hydrophobiertes Millipore-Filter (Orion, U.S.A.) oder auch ein Keramikdiaphragma (Corning, U.S.A.) herangezogen werden. Neuerdings polymerisiert man die elektroaktive Verbindung mit Vinylchlorid (Philips, Niederlande; Radiometer, Dänemark) und kommt so zu stabileren Membrangrenzflächen.

Gelingt es bei den Niederschlagsverbindungen nicht, sie ohne Zusatzmittel (homogen) zu mechanisch stabilen Tabletten zu pressen, so kann man sie auch in einen inerten Träger, wie Silikongummi [8] einbetten. Man spricht dann von heterogenen Membran-Elektroden (Radelkis, Ungarn; Amel, Italien).

Die Abb. 2 zeigt einige Konstruktionsmöglichkeiten.

Die ionenselektiven Elektroden sind für den Analytiker sehr interessant, da sie in vielen Fällen zu vereinfachten Analysengängen ohne

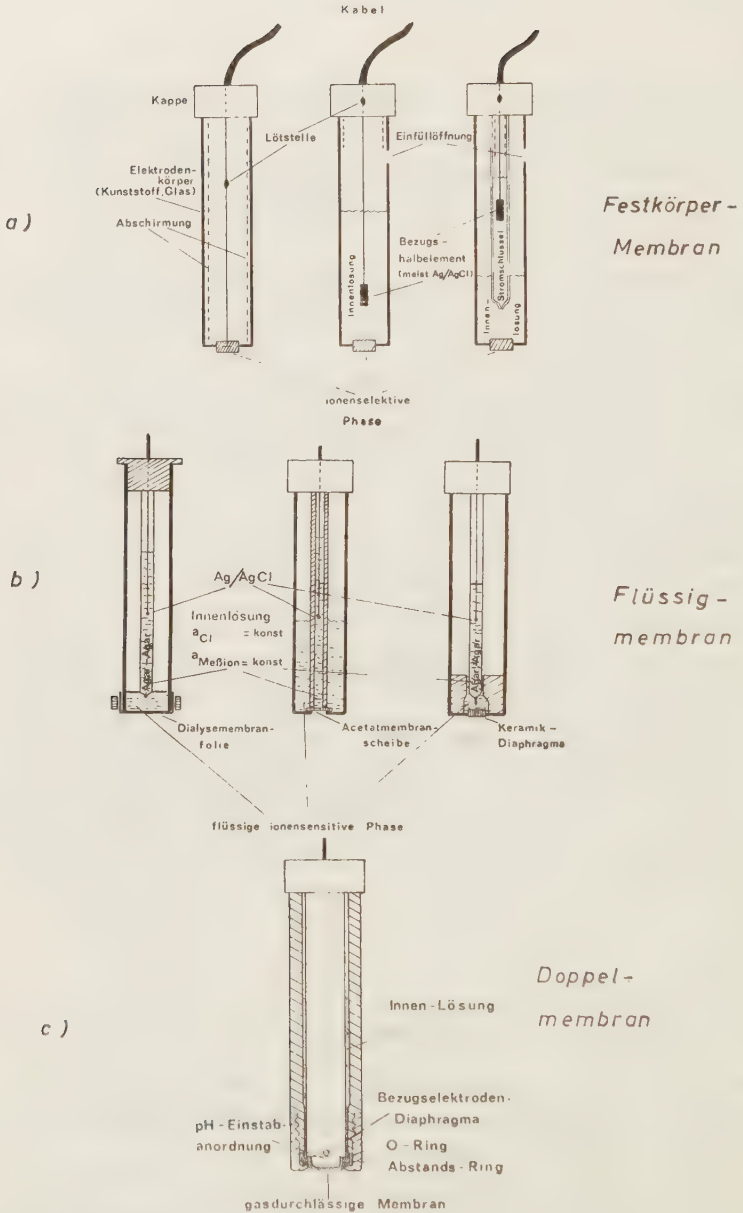


Abb.: 2 Konstruktionsmöglichkeiten ionenselektiver Elektroden [5]

Trennoperationen führen. Im Handel sind zur Zeit ionenselektive Elektroden, mit denen sich etwa 30 Stoffe (Ionen aber auch neutrale Verbindungen und Gase, die im Elektrodenkörper selbst in ein anzeigefähiges Ion überführt werden) mittels einer einfachen EMK-Messung quantitativ bestimmen lassen. Zu diesen Stoffen kommen dann noch eine nicht abzählbare Anzahl weiterer, die indirekt bestimmbar sind. Dabei wird mittels einer chemischen Hilfsreaktion (Komplexierung oder Ausfällung) ein von einer ionenselektiven Elektrode angezeigter Stoff freigesetzt oder gebunden. In einer vorläufigen Übersicht (Abb. 3) sind im Rahmen des Periodensystems die Felder der Elemente, deren Ionen direkt angezeigt werden, ganzschraffiert gezeichnet im Gegensatz zu den halb-unterteilten, die bisher nur indirekt bestimmt wurden.

H	He																						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne																
				NH ₃ NH ₄ ⁺ NO ₃ ⁻																			
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar																
		Be ₂ Δ	CO ₂ Δ		PO ₄ ³⁻	SO ₂ Δ	SO ₃ Δ																
		Al ³⁺ , F ⁻			HPO ₄ ²⁻	Cl ⁻ Δ																	
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
				As ₂ O ₃ + Ag ⁺	Se ²⁺ + Pb ²⁺	Br ⁻ Δ																	
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
					Te ²⁺ + Pb ²⁺	I ⁻ Δ																	
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																

Anionen	C Verbindungen										Anzeigeform	direkte Anzeige Elektroden-Typus		indirekte Anzeige -Bestimmungsreaktion		noch nicht getestet	
	CO ₃ ★	CN ★	SCN ★	Oxalat	Benzoat	Salicylat											
neutr. Verb.	Leucin	Phenylalanin															
	Harnstoff	Amidosäuren	Amygdalin														

• Glasmembran ▽ Ionensolvens Δ Ionenaustauscher □ Einkristall ■ Niederschlag ★ Gas ☆ Enzym
 Abb.: 3 Übersicht über die mit ionenselektiven Elektroden bestimmbaren Stoffe [5]

2. Aufgabenstellung

Ziel der zur Zeit an vielen Stellen laufenden Forschungen an oder über ionenselektive Elektroden ist in erster Linie die Suche nach weiteren möglichst selektiv wirkenden Elektrodenphasen. Wegen des Fehlens einer allgemein akzeptierten Theorie wird dabei auch noch heute ,ca. 10 Jahre nach Einführung der Anwendung , mehr oder weniger empirisch vorgegangen.

So versucht man beispielsweise bei der Entwicklung neuer Elektroden Atomgruppierungen in die Elektrodenphase zu bringen, von denen man von der allgemeinen Chemie her schon weiß, daß sie ein bestimmtes Ion besonders selektiv zu binden vermögen (spezifischer Niederschlag, spezifische Komplexbildung oder Extraktion). Die dabei erhoffte Korrelation zwischen den thermodynamischen Eigenschaften (Löslichkeitsprodukt, Komplexbildungskonstante, Verteilungskoeffizient) der reinen, selektiv wirkenden Atomgruppierung auf die Selektivität der betreffenden Elektrode findet jedoch nicht immer statt. Eine Elektrodenphase aus BaSO_4 ist z. B. weder für Ba^{2+} - noch für SO_4^{2-} -Ionen besonders selektiv, wie auch eine Phase mit dem analytisch äußerst spezifischen Diacetyldioxim nicht im gleichen Maße nickelselektiv ist [8] . Simon [9] berichtete in diesem Zusammenhang von "Schwierigkeiten", das extrem spezifische Bindungsvermögen "maßgeschneiderter" Ligandengruppen auf praktikable Elektroden zu übertragen. Ungeklärte Phänomene treten auch bei den Flüssigmembran-Elektroden auf. Die Abb. 4 zeigt das Ansprechen einer Kalium-Elektrode (Orion, Modell 92-19) auf KCl - und K-picrat -Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit und ohne der eigentlich Kalium-spezifischen Ionensolvensverbindung Valinomycin [10] .

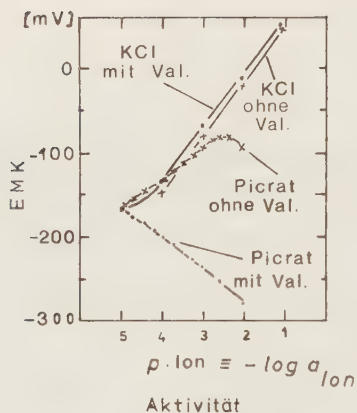


Abb.: 4 EMK - $\log a$ -Diagramm einer Flüssigmembran - Elektrode

Bei der pK-Flüssigmembran-Elektrode mit Valinomycin ergibt sich bei Kaliumpicratlösungen eine Negativierung der Meßketten-EMK bei zunehmender Konzentration. Dies deutet darauf hin, daß die Picratanionen potentialbestimmend sind im Gegensatz zu den Chloridanionen.

Hier lauten die Fragen:

Wieso ergibt sich schon beim Lösungsmittel (Diphenyläther) allein eine Kalium-Anzeige?

Warum ergibt sich mit Valinomycin, das nach der herkömmlichen Auffassung den Kaliumübergang favorisieren sollte, bei Anwesenheit von Picrat-Anionen überhaupt keine Kalium-Anzeige, sondern eine reine Anionenabhängigkeit? Weitere offene Fragen betreffen die sog. Drahtüberzug-Elektroden [11] und die sog. "Selectroden" (Radio-meter, Dänemark), die ohne Innenlösung arbeiten. Bei den Drahtüberzug-Elektroden wird die elektroaktive Phase (Ionenaustauscher oder Ionensolvensverbindung) in eine PVC-Matrix einpolymerisiert und direkt auf einen Platindraht aufgezogen. Bei den "Selectroden" nach Růžicka [12] wird die elektroaktive Phase einfach auf einen Graphitstab gerieben. Wie vollzieht sich bei diesen Elektroden der

reversible und unpolarisierbare Übergang von der Ionen- zur Elektronenleitung?

Warum ergibt sich bei den Drahtüberzug-Elektroden bei ein und derselben aktiven Phase eine Selektivität für bestimmte Ionen, die bei einer anderen Elektrodenkonditionierung Störionen sind?

Als letztes Beispiel sei auf den enorm großen Meßbereich der Ag_2S -Membran-Elektrode hingewiesen. Im Gegensatz zu einer metallischen Silberelektrode erhält man hier selbst bei extrem kleinen Ag^+ - oder S^{2-} -Aktivitäten noch reproduzierbare Ergebnisse mit relativ kurzen Einstellzeiten.

Falls die für metallische Elektroden abgeleiteten Beziehungen über die Kinetik von Elektrodenreaktionen auch bei einem Ag_2S -Preßling mit gemischtem Leitungsverhalten (Ionen- und Elektronenleitung) Gültigkeit besitzen, könnte man als Erklärung für die oben erwähnte Eigenschaft an der Phasengrenze: $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+$ -Lösung eine höhere Austauschstromdichte als beim reinen Silbermetall vermuten.

Die vorliegende Arbeit soll versuchen dazu den experimentellen Beweis zu erbringen. Darüberhinaus versucht sie die Bedeutung der Kinetik auch bei den anderen Elektrodentypen aufzuzeigen, denn unter Einbeziehung der Reaktionskinetik ließen sich einige der oben angeschnittenen offenen Fragen klären.

Dabei soll der Einfluß der Kinetik keineswegs überbenotet werden. Es soll nur dargelegt werden, daß sie nicht ganz vernachlässigt werden darf, wie es viele der im Folgenden kurz umrissenen Theorien zum Ionenfunktionellen Verhalten tun.

3. Theoretische Deutungsversuche

Nach der Entdeckung des pH-selektiven Verhaltens bestimmter Glas-sorten durch M. Cremer [13] im Jahre 1906 setzte eine rege Grundlagenforschung über dieses Phänomen ein. Die ionenselektiven Elektroden verdanken ihre Existenz dieser Forschung. Es ist charakteristisch für die Entwicklungsgeschichte der ionenselektiven Elektroden, daß ihre Anwendung stets der Klärung ihrer Wirkungsweise voraus-eilte. Bei diesen Grundlagenforschungen an pH-Glasmembran-Elektroden stellte man fest, daß stabile und reproduzierbare Spannungswerte an den Glasmembranen erst nach einer gewissen "Einweichzeit" in Wasser auftreten; ferner, daß dabei Na^+ -Ionen aus dem Glas gegen H^+ -Ionen aus der Lösung ausgetauscht werden. Das pH-funktionelle Verhalten in Übereinstimmung mit der Nernst-Gleichung konnte nur an Gläsern mit einer mittleren Wasseraufnahme ($\text{ca } 80 \text{ mg/ml}$) festgestellt werden. Mittels neuester Tracerstudien konnte man die Existenz einer $\text{ca. } 10 - 1000 \text{ \AA}$ dicken ionenaustauschfähigen Gelschicht beweisen. Offensichtlich ist die Beschaffenheit dieser Schicht für das ionenfunktionelle Verhalten von großer Bedeutung.

Bereits 1923 konnte gezeigt werden [14, 15], daß die Glaselektrode, besonders bei hohen pH-Werten, auch auf andere einwertige Kationen wie Silber, Natrium, Kalium, Lithium -Ionen anspricht.

Lengyel und Blum [16] fanden 1934, daß dieses Verhalten durch gewisse Zusätze von dreiwertigen Metalloxiden (vorzugsweise Al_2O_3 und B_2O_3) gesteigert werden kann.

Die Selektivitätsverhältnisse (nach Gleichung (1)) für ein typisches kationensensitives Glas lauten z. B.:

$$K_{\text{K-H}} = 10^3; K_{\text{K-Ag}} = 500; K_{\text{K-Rb}} = 0,5; K_{\text{K-NH}_4} = 0,3; K_{\text{K-Na}} = 0,1;$$

$$K_{\text{K-Li}} = 0,05; K_{\text{K-Cs}} = 0,03$$

Bestimmt man mit einer kationensensitiven Glasmembran-Elektrode (23% Na_2O , 2% Al_2O_3 , Rest SiO_2) die Abhängigkeit der Meßketten-

spannung von dem pH-Wert der Lösung bei zwei verschiedenen Natriumionenaktivitäten, so ergibt sich der in Abb. 5 gezeigte Zusammenhang [7] .

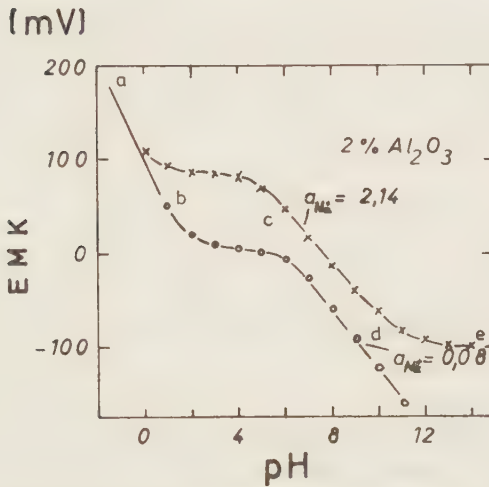


Abb.: 5 EMK - pH - Diagramm einer pNa - Glasmembran - Elektrode

Im Gegensatz zu einer pH-Glasmembran-Elektrode ergeben sich bei dieser Glassorte zwei lineare EMK-log a -Geraden (Nernst-Gl.) mit unterschiedlicher Steilheit.

Gleichung (1) kann nur die linearen Kurvenabschnitte a-b, c-d beschreiben. Im Übergangsbereich b-c, d-e ändert sich somit das Selektivitätsverhältnis K_{M-S}^{Pot} . Zur Erklärung wurden verschiedene Theorien aufgestellt:

3.1 Die Adsorptionspotential - Theorie

Evstropjev und Suikovskaja [17] nehmen für die Glasmembran-Elektrode einen Adsorptionsmechanismus an. Wenn man ein Adsorptionsverhalten nach Freundlich annimmt und ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen adsorbierten und in Lösung befindlichen H^+ -Ionen voraussetzt, kann man eine modifizierte Nernst-Gleichung ableiten:

$$\Delta E = \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} \quad (2)$$

Mit:

- n Konstante der Freundlichschen Gleichung
- R allgemeine Gaskonstante
- T absolute Temperatur
- F Faraday-Konstante
- c_{H^+} Wasserstoffionen-Konzentration in der Lösung

Mit dieser Theorie kann man das "sub-Nernst"-Ansprechen (Faktor $\frac{RT}{F}$, der Elektrodensteilheit genannt wird und bei 25° C theoretisch 59,16 mV/Aktivitätsdekade betragen soll, ist in diesem Fall kleiner) mancher Elektroden erklären, nicht jedoch den Säure und Alkalifehler von Glaselektroden.

3.2 Die Membranpotential - Theorie

Cremer [13] und Michaelis [18] deuten die elektrischen Spannungen an Glasmembranen als Diffusionspotentiale. Die Selektivität rührt dann daher, daß nur das Meßion durch die Membran trans-

portiert wird. Mit Hilfe der Donnanschen Gleichungen für semipermeable Membranen kann man dann die pH-Abhängigkeit quantitativ formulieren. Gegen die Annahme eines Diffusionspotentials spricht allerdings die rasche Potentialeinstellung an dickwandigen Elektroden.

Dole [19] behandelt daher das Potential der Glasmembran-Elektroden wie ein Flüssigkeitspotential und kommt, wieder unter Benutzung der Planck-Hendersonschen Näherungslösung und unter der Annahme einer Anionenbeweglichkeit von Null in Glas, zu folgender Formel für den Alkalifehler von pH-Glasmembran-Elektroden:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \left(1 + \frac{u_{Na^+}}{u_{H^+}} \cdot \frac{a_{Na^+}}{a_{H^+}} \right) \quad (3)$$

Mit: u_i = Beweglichkeit des betr. Ions

Diese Gleichung beschreibt den experimentellen Befund eines großen Alkalifehlers bei steigenden Alkaligehalten der Lösung richtig. Auch der Übergang von der pH- zur pNa-Funktion bei $u_{Na^+} < u_{H^+}$ und kleineren H^+ -Aktivitäten wird richtig wiedergegeben. Unbefriedigend ist nur die pH-Abhängigkeit des u_{Na^+}/u_{H^+} - Verhältnisses, die für jedes Störion bei unterschiedlichen Aktivitäten empirisch zu bestimmen ist. Den Säurefehler erklärt Dole durch eine entsprechende Aktivitätsänderung des Wassers.

Obwohl man also mit dieser Theorie den Säure- und Alkalifehler der Glasmembran-Elektroden befriedigend deuten kann, steht die Grundannahme der Membranpotential-Theorie einer selektiven Permeabilität im Widerspruch zu experimentellen Ergebnissen.

Schwabe und Dahms [20] konnten durch Tritium-Markierung nachweisen, daß die H^+ -Ionen nicht durch die Glasmembran wandern!

Pungor [21] stellte auch bei Niederschlagsmembran- und Austausch-Elektroden keinen Transport des potentialbestimmenden Ions

durch die Membran fest.

Tracerstudien von Eisenman et al. [22] zeigten ferner, daß die langsamere Tiefendiffusion von Ionen in die Elektrodenphase keinen Einfluß mehr auf das Elektrodenpotential hat.

3.3 Die Phasengrenzpotential - Theorie

Unter der Annahme von Phasengrenzpotentialen nach Nernst [23] läßt sich sowohl der Säure- als auch der Alkalifehler von Glaselektroden mit wenigen empirischen Konstanten bestimmen [24] . Dabei geht man von dem experimentellen Befund aus, daß sich auf der Glasoberfläche eine Quellschicht ausgebildet [25] . Während des Quellvorganges wandern Natriumionen aus dem Glas in die Lösung. Ihre Plätze werden von H^+ -Ionen aus der Lösung eingenommen [25, 26] . Man kann in der so gebildeten Gelschicht auch die Existenz komplexer Kieselsäuren annehmen, die eine gewisse H^+ -Ionenpufferwirkung ausüben. Dies ist für ein Nernst-gemäßes Verhalten sehr wichtig. Ein Schnitt durch ein Elektrodenglas im gequollenen Zustand zeigt Abb. 6 .



Abb.: 6 Schnitt durch eine Glasmembran

Während des "Einweichvorgangs" (Austausch von Na^+ - Ionen im Glas gegen H^+ - Ionen aus der wässrigen Konditionierungslösung) bildet sich an der Glasmembranoberfläche eine ca. 10-1000 Å dicke, wasserhaltige Quellschicht aus.

Nach dieser Theorie stellt sich an der Phasengrenze Quellschicht/ Lösung (ohne Beteiligung des Mittelleiters!) ein echtes Ionenaustausch-Gleichgewicht ein, das thermodynamisch erfaßbar ist.

Die Abhängigkeit des pH-selektiven Verhaltens von der Wasseraufnahme einer Glassorte erklärt diese Theorie damit, daß bei zu geringer Wasseraufnahme kein ausreichender Ionenaustausch stattfindet, bei zu großer die Quellschicht zu wasserähnlich wird, wodurch eine definierte Phasengrenzfläche verschwindet. Unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen läßt sich dann für eine pH-Glasmembran-Elektrode ableiten:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}'}{a_{H^+}''} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^a}{a_{H^+}^i} \quad (4)$$

Mit: a_{H^+}' Aktivität der H^+ -Ionen in der inneren Quellschicht
 a_{H^+}'' Aktivität der H^+ -Ionen in der äußeren Quellschicht
 $a_{H^+}^a$ Aktivität der H^+ -Ionen in der Außenlösung
 $a_{H^+}^i$ Aktivität der H^+ -Ionen in der Innenlösung

Die Glasmembran-Elektrode arbeitet nach dieser Gleichung nur dann ideal, wenn die Aktivität der H^+ -Ionen in beiden Quellschichten konstant bleibt. Der Säurefehler läßt sich durch eine Zunahme der H^+ -Ionenaktivität in der äußeren Quellschicht, der Alkalifehler durch eine Abnahme derselben, deuten.

Für den Übergang von der pH- in die pNa-Funktion ist folgendes chemisches Gleichgewicht maßgeblich:



Der Index ' deutet die Quellschicht an.

Für die Reaktion R1 läßt sich folgende Gleichgewichtskonstante formulieren:

$$K = \frac{a_{H^+} \cdot N_{Na^+} \cdot f'_{Na^+}}{a_{Na^+} \cdot N_{H^+} \cdot f'_{H^+}} \quad (5)$$

Mit: N_i Molenbrüche der Ionen in der Quellschicht

f'_i Aktivitätskoeffizienten in der Quellschicht

Mit $N_{Na^+} + N_{H^+} = N_o = \text{konst.}$ kommt Nikolsky [27] auf Grund thermodynamischer Betrachtungen zu der Beziehung:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+} (f'_{Na^+}/f'_{H^+}) + K \cdot a_{Na^+}}{f_{Na^+}} \quad (6)$$

Nimmt man weiter vereinfachend an, daß $f'_{H^+} = f'_{Na^+} = 1$, so erhält man für das System H^+/Na^+ die oben aufgeführte Grundgleichung (1) für die ionenselektiven Elektroden [7] :

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln (a_{H^+} + K_{H-Na} a_{Na^+}) \quad (7)$$

Die experimentellen Befunde lassen sich aber vor allem im Übergangsbereich von einer Ionenfunktion in die andere mit einer einzigen Konstanten nicht exakt genug beschreiben. Nikolsky nimmt daher später [28] zwei unterschiedlich fest gebundene H^+ - Ionensorten an und führt zwei weitere empirische Koeffizienten α und β ein:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha \cdot \beta}{a_{H^+} + \alpha \cdot K_{H-Na} \cdot a_{Na}} \quad (8)$$

Ismailow und Wasiljew [29] sowie Schwabe et al. nehmen statt der Nikolsky'schen Annahme: $f_{H^+}' = f_{Na^+}' = 1$ an, daß sich beide Aktivitätskoeffizienten je nach dem betreffenden Molenbruch verändern und können dies auch experimentell belegen.

Nach Schwabe [24] besteht zwischen der Natriumaktivität in der Quellschicht und der der H^+ -Ionen folgender Zusammenhang:

$$a_{Na^+}' = (1 - a_{H^+}')^n \quad (9)$$

Hier ist also neben K_{M-S} nur noch ein weiterer empirischer Faktor n für eine genauere mathematische Beschreibung der Elektrodenfunktion erforderlich.

Lengyel et al. können andererseits bei bestimmten Glassorten die Konstanz von f_{H^+}' in der Quellschicht beweisen. Hier braucht man nur die Konstante K_{M-S} der Nikolsky-Gleichung durch K_{M-S}/f_M' zu ersetzen um ihre Veränderung auszudrücken.

3.4 Die Segmentpotential - Theorie

Bei allen bisher erwähnten Theorien wird die Veränderung des Selektivitätsverhältnis auf eine korrespondierende Veränderung der betreffenden Ionenaktivitäten in der Elektrodenphase zurückgeführt. Horowitz [30] stellte schon 1931 die These auf, daß man Abweichungen von Gleichung (1) auf ein zusätzlich auftretendes Diffusionspotential innerhalb der Elektrodenphase zurückzuführen hat. Zum Unterschied zum Verhalten permselektiver Membranen soll sich

dieses Diffusionspotential nur dann aufbauen, wenn am Ionentransport innerhalb der Membran ein anderes Ion als am Phasenübergang beteiligt ist und innerhalb der Membran ein Konzentrationsgradient auftritt. Mit der Hendersonschen Näherungslösung der Nernst-Planckschen Flußgleichung ($f_i = 1$; lineares Konzentrationsprofil) gelangt man bei einwertigen Ionen zu folgender Gleichung:

$$E = E_o + \frac{RT}{F} \ln (a_{M^+} + \frac{u_S}{u_M} K_{M,S} \cdot a_S) \quad (10)$$

Mit: u_i Ionenbeweglichkeit in der Elektrodenphase

$K_{M,S}$ Pseudo-Gleichgewichtskonstante für die Reaktion R1:



$$K_{M,S} = \frac{c_{S'} \cdot a_M}{c_{M'} \cdot a_S}$$

c_i Konzentration des betr. Ions in der Elektrodenphase

Daraus folgt die Relation des aus rein potentiometrischen Messungen erhaltenen Selektivitätsverhältnisses zu den empirisch mit anderen Methoden erhältlichen Parametern:

$$K_{M-S}^{Pot} = K_{M,S(thermodyn.)} \frac{u_S \cdot f_{M'}}{u_M \cdot f_{S'}} \quad (11)$$

Die Stärke dieser Theorie liegt in der Verwendung von Daten, die nach anderen Methoden erhalten wurden. Es lassen sich aber nicht alle experimentellen Daten mit Gleichung (10) beschreiben. Die wirklichen Vorgänge an den Elektroden scheinen komplizierter zu sein.

Eisenman, Rudin und Casby [31] stellten in jüngster Zeit eine rein empirische Gleichung auf, die mit Hilfe von nur 2 Parametern

K_{M-S}^{Pot} und n die experimentellen Befunde aller Elektroden gläser beschreiben soll:

$$E = E_o + \frac{nRT}{F} \ln \left[(a_M)^{1/n} + (K_{M-S}^{Pot} a_S)^{1/n} \right] \quad (12)$$

Der Parameter n soll die Abweichung von einem idealen Verhalten $a_i = c_i$ widerspiegeln und ist durch die Beziehung:

$$f_i = \text{konst.} \cdot c_i^{n-1} \quad (13)$$

definiert. In der Praxis liegen die n Werte zwischen 1 und 6.

In einer neueren Arbeit gelingt es Buck [32] n eine andere Bedeutung zu geben. Er behandelt die Glasmembran wie einen Festkörper mit Kationen auf Zwischengitterplätzen. Zum Diffusionspotential tragen nur die mobilen Kationen bei. Diese stehen in einem Festkörpergleichgewicht mit Gitterplatzionen, Defekt- und Fehlstellen. Durch die zusätzliche Annahme, daß bei einigen (heterogenen) Gläsern Kationenplätze unterschiedlicher Energie vorhanden sind, kann er, allerdings ebenfalls unter Verwendung einiger Parameter, alle Glassorten erfassen. Obwohl seine Parameter eine klare physikalische Bedeutung haben, ist es jedoch eine gewisse Einschränkung dieser Theorie, daß diese Parameter ebenfalls nur aus potentiometrischen Messungen erhältlich sind. Wuhrmann, Morf und Simon [6] machten 1973 den Versuch die oben genannten Modellvorstellungen auf alle Elektrodentypen zu übertragen. Ausgangspunkt ihrer Überlegungen war ein Potentialverlauf wie in Abb. 7 gezeigt.

Tabelle 1:

Zusammenhänge zwischen K_{M-S}^{Pot} und anderen physik-chem. Größen [6].

Membrantyp	Teilchen in der Membran	Selektivitätsverhältnis K_{M-S}^{Pot} berechnet sich zu:	zusätzliche Annahmen
Glasmembran oder analoge Ionenaustauscher- Membran	M^+, S^+ s^- (fixiert)	$\frac{u_S}{u_M} K_{M,S}$	α) Diffusionspot. nur durch Fluß einer einzigen Ionensorte
Flüssigmembran mit negativ ge- ladenen Liganden	M^+, S^+, s^- Ms, Ss vorwiegend unkom- plexierte Ionen vorwiegend Komplexe	$\frac{u_S}{u_M} K_{M,S}$ $\frac{u_S + u_M}{u_M + u_S} K_{M,S}$ $K_{M,S}$ $\frac{K_{Ss}}{K_{Ms}} \approx$	β) $u_M, u_S > u_S^-$ γ) Elektroneutralitätsbedingung δ) $a_M(x) + a_S(x) = \text{konst.}$ ϵ) $f_i = \text{konst.}$

noch Tabelle 1:

Flüssigmembran	M^+, S^+, s	$\frac{u_S E_S}{u_M E_M}$	$\xi) c_s(x) = \text{konst.}$
mit elektrisch neutralen Liganden	M_s^+, S_s^+, X^-	$\frac{(u_S + u_X) E_S}{(u_M + u_X) E_M}$	$\gamma)$
Festkörpermembran vom Ag_2S -Typ	M^+, M^-, S^-	$\frac{E_S}{E_M}$	$\alpha - \gamma) \text{ Diff. -Pot. } \rightarrow 0$
		$\frac{L_M}{L_S}$	$\gamma)$

Bedeutung der Symbole:

- M = Meßion
 S, s = Störion, Gegenladung in der Membran
 u_i = betr. Ionenbeweglichkeit
 $K_{M,S}$ = Pseudo-Gleichgewichtskonstante für Reaktion (R1)
 K'_S = Komplexbindungskonstante in der Außenlösung
 $E_i = K'_S \cdot k_i$ = Komplexbindungskonstante i. d. Membran mult. mit Extraktionskonst.
 L_i = betr. Löslichkeitsprodukt

3.5 Einfluß der Reaktionskinetik auf das Elektrodenpotential

Alle oben erwähnten Theorien beschreiben keine Elektrodenvorgänge in der Zeit. Sie erlauben in vielen Fällen auch unter stationären Bedingungen keine Deutung der beobachteten Phänomene. So können sie z.B. keine Erklärung für das Auftreten von Übersteilheiten ($S > \frac{RT}{zF}$) geben. Unverständlich für die Theorien, die zusätzliche Diffusionspotentiale in der Membranphase annehmen, sind die raschen Potential-Einstellzeiten dickwandiger Membranen. Die bekannten Diffusionskoeffizienten im Membranmaterial erlauben bei den in Frage kommenden Membranstärken keine Einstellzeiten im Millisekundenbereich.

Um die Bedeutung der Reaktionskinetik etwas mehr herauszustellen, wird folgende Modellvorstellung über die Wirkungsweise ionenselektiver Elektroden entwickelt:

Grundlage der ionenselektiven Meßtechnik ist die Messung einer Galvanispannungsänderung an der Phasengrenze ionenselektive Elektrode/Lösung.

Eine Galvanispannungsänderung an einer Phasengrenze setzt eine korrespondierende Ladungsänderung im Grenzflächenbereich der Phasen voraus (innere Potentialdifferenz).

Eine ionenselektive Spannungsänderung impliziert daher eine ionenselektive Ladungsverschiebung über die Phasengrenzfläche hinweg. Diejenige Ionenart, die den größten Anteil an dieser Ladungsverschiebung hat, bestimmt die Größe der Spannungsänderung und ist damit potentialbestimmend.

Eine exakte Analyse, bei welcher Ionenart die meisten Ladungen verschoben werden, ist wegen der Vielzahl der bei ionenselektiven Elektroden zu berücksichtigenden und zum Teil unbekannten Parametern sehr kompliziert. So kann man z. B. bei den verwendeten Elektrodenphasen (Glas, Einkristall, Ag_2S - Preßling, flüssiger organischer Ionenaustauscher mit hydrophoben und hydrophilen

Gruppen) schon an Luft eine Dipolorientierung an der Oberfläche mit korrespondierender Oberflächenpotentialdifferenz $\Delta \chi$ nicht ausschließen. Bei einem Ionenaustauscher ist ferner zu berücksichtigen, daß die Anzahl der für einen Ionenaustausch zur Verfügung stehenden Plätze begrenzt ist. Neben dieser quantitativen Einschränkung muß man auch qualitativ den Raumbedarf eines einzelnen überttrittfähigen Ions dem Raumangebot eines potentiellen Platzes in der Elektrodenphase gegenüberstellen. Desweiteren können innerhalb ein und derselben Phase auch Plätze mit unterschiedlichem Energieinhalt vorliegen (z. B. Glas mit SiO^- und AlO^- -Gruppen). Trotz dieser Schwierigkeiten sollen qualitativ einige Faktoren, die die Menge der phasenwechselnden Ionen bestimmen, kurz erwähnt werden. Treibende Kraft für einen Phasenübergang von Ionen zwischen Elektrode und angrenzender Lösung ist der Gradient des elektrochemischen Potentials $\bar{\mu}_i$ (bei der Ionensorte i):

$$F_i = - \text{grad } \bar{\mu}_i \quad (14)$$

Die effektive Größe des selektiven Ionenflusses (Strom) J_i in diesem Vergleichgewichtsstadium hängt weiter von der Ausgangskonzentration c_i sowie von der Beweglichkeit der betreffenden Ionenart B_i im Grenzflächenbereich (innerhalb der Helmholtzschicht) ab:

$$J_i = - c_i \cdot B_i \cdot \text{grad } \bar{\mu}_i \quad (15)$$

Wenn man für die Beweglichkeit B_i einen Aktivierungsschritt zugrunde legt, dann ist sie nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten [33], angewandt auf einen Phasenübergang [34, 35] der Sprungfrequenz k_i in der betreffenden Richtung proportional. Für diese Sprungfrequenz gilt:

$$\vec{k}_1 = \frac{k \cdot T}{h} \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / RT) \quad (16)$$

Mit: k Boltzmann-Konstante

$\frac{h}{2\pi}$ Plancksches Wirkungsquantum

$\Delta G^\ddagger$ freie Aktivierungsenthalpie in Sprungrichtung
($= \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger$)

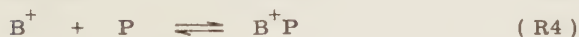
$\Delta H^\ddagger$ Aktivierungsenthalpie

$\Delta S^\ddagger$ Aktivierungsentropie

Gleichung (16) gilt für eine ungeladene Grenzfläche. Die Geschwindigkeitskonstante $\vec{k}_1$ bestimmt bei einem konkurrierenden Ionenübergang natürlich nur bei gleicher Konzentration c_1 und gleicher treibender Kraft $\frac{d\bar{\mu}}{dx}$ die Anfangsstromdichte an der Phasengrenzfläche. Durch die zunehmende Aufladung der Grenzschicht wird der weitere Ladungsfluß zunehmend gehindert und die Gegenrichtung gefördert, bis sich im Gleichgewicht bei der Gleichgewichtsgalvanispannung $\Delta\phi_{gl}$ beide Ladungsströme die Waage halten.

Ein hypothetisches Beispiel soll die Bedeutung einer ausreichenden Reaktionskinetik unterstreichen:

Zwei Ionensorten A^+ und B^+ sollen mit einer Platzsorte P in der Elektrodenphase im Gleichgewicht stehen:



Für jede Reaktion kann man eine Gleichgewichtskonstante K_{AP} , K_{BP} definieren. Es soll weiter angenommen werden: $K_{AP} \approx K_{BP}$, d.h. beide Reaktionen besitzen fast gleich große freie Reaktionsenthalpien ($\Delta G^0 = -RT \ln K^0$) und ein ähnliches Standardpotential ($\Delta G^0 = -zFE^0$). Bei der kinetischen Schreibweise der Gleichge-

wichtskonstanten sollen sich aber nun beide Reaktionen unterscheiden:

$$K_{AP} = \frac{\overrightarrow{k_A}}{\overleftarrow{k_A}} \approx \frac{10^3}{10^{-1}} \approx 10^4 \approx \frac{\overrightarrow{k_B}}{\overleftarrow{k_B}} \approx \frac{10}{10^{-3}} \quad (17)$$

Im obigen Beispiel erfolgt die Gleichgewichtseinstellung der A^+ -Ionen rund 100 mal schneller. Die sich im gleichen Maße aufbauende positive Elektrodenladung bremst den ohnehin schon langsameren B^+ -Ionenfluß in die Elektrodenphase ($\overrightarrow{k_B} \ll \overrightarrow{k_A}$) noch weiter ab, obwohl sich im Gleichgewichtsfall beide Ionenarten die freien Plätze in der Elektrodenphase teilen sollten. Die langsamere Gleichgewichtseinstellung der B^+ -Ionenreaktion wird noch verstärkt. Falls sich dieses Gleichgewicht bis zur EMK-Messung nicht eingestellt hat, kann man für diese Reaktion kein Nernst-Verhalten mehr erwarten.

Konkurrieren um den Phasenübergang mehrere Ionenarten mit gleicher Kinetik aber unterschiedlichem Gleichgewichtspotential, so stellt sich ein Mischpotential ein. In dem Maße, indem bei diesem Vorgang die für die betreffende Ionenart charakteristische Gleichgewichtsgalvanispannung nicht erreicht wird ergeben sich Abweichungen vom Nernst-Verhalten (z. B. $S \leq \frac{RT}{zF}$).

Es sollte in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß die wenigsten ionenselektiven Elektroden die theoretisch zu erwartende Nernst-Steilheit (59,16 [mV/Aktivitätsdekade] bei 25°C) aufweisen. Bei pH-Glaselektroden findet man Werte zwischen 57-59 [mV], bei den Kalium-Flüssigmembranelektroden Werte zwischen 50-55 [mV] für diese Steilheit.

Für parallele Redox-Reaktionen an Metallelektroden haben Wagner und Traud [36], Kimball und Glassner [37] sowie Bockris [38] unter starken Vereinfachungen eine Beziehung zwischen dem Mischpotential und der Reaktionskinetik sowie der betreffenden Gleich-

gewichtsgalvanispannung aufgestellt. Danach liegt in diesem Fall das Mischpotential näher am Gleichgewichtspotential derjenigen Elektrodenreaktion mit der größten Geschwindigkeitskonstanten bei der Feldstärke Null!

Bei einer Mischpotentialeinstellung an einem Ionenaustauscher, wie bei vielen ionenselektiven Elektroden, ist aber zusätzlich noch zu berücksichtigen, daß sich durch die in diesem Fall (Mischpotentialeinstellung) ständig fließenden, zwar gleich großen, jedoch artverschiedenen Ionenströme über die Phasengrenze hinweg die Oberflächenzusammensetzung der beteiligten Phasen verändern kann bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat. In jüngster Zeit konnte Baucke [39] mit Hilfe der "Ion-Sputtering"-Methode Konzentrationsprofile an pH-sensitiven Glasmembranen bestimmen. Bei einem Glas der Lithium-Aluminiumsilikatreihe ändert sich z. B. das Lithiumkonzentrationsprofil beim Kontakt der Glasmembran mit Elektrolytlösung bis nach 1 - 2 Tagen ein stationärer Zustand erreicht wird. Dieser Zustand ändert sich dann nur noch wenig und reversibel, wenn der pH-Wert der angrenzenden Lösung variiert wird.

Eine kinetisch kontrollierte Mischpotentialbildung läßt sich anschaulicher graphisch durch Überlagerung der Strom/Spannungs-Kennlinien der betreffenden Elektrodenreaktionen darstellen. Die Abb. 8 zeigt dies am Beispiel einer Silberelektrode an der als zweite Reaktion (neben $\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$) auch noch Sauerstoff reduziert werden kann, da sein Standardpotential (+ 1,23[V]) positiver als das der Ag-Elektrode (+ 0,8[V]) ist.

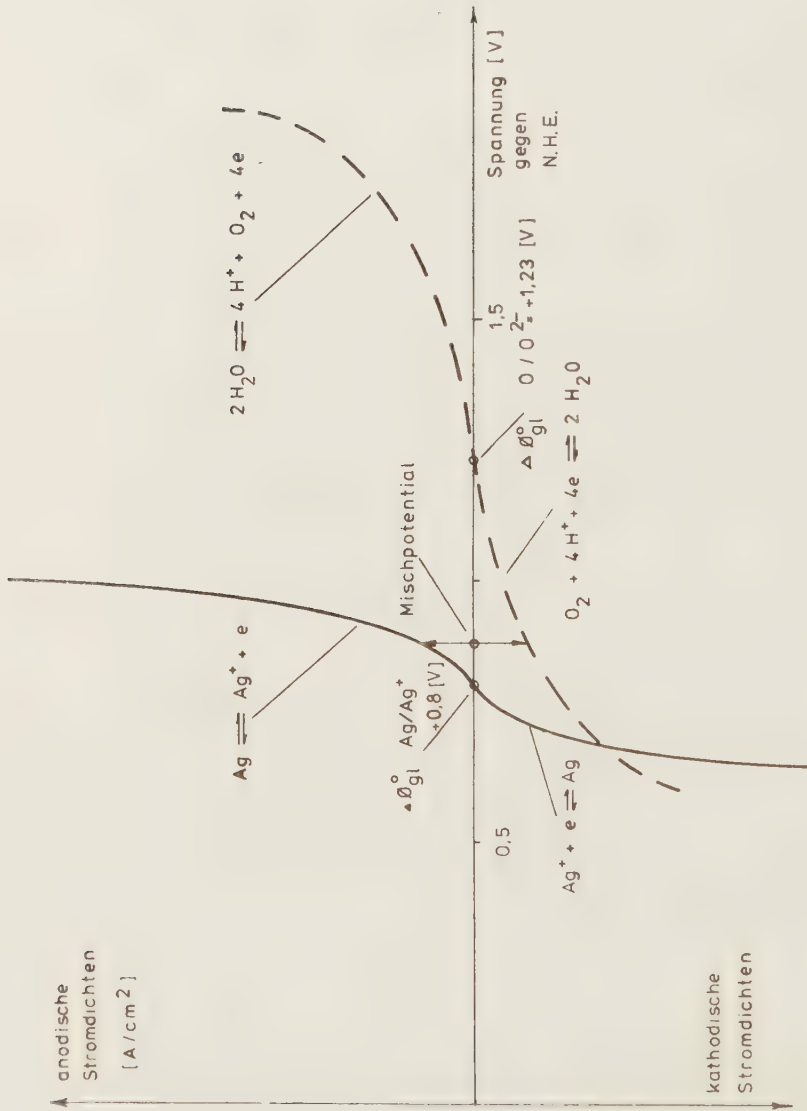


Abb.: 8 Beispiel einer Mischpotentialeinstellung an einer Metallelektrode

Silberelektrode in einer Sauerstoff-enthaltenden Elektrolytlösung

Falls es bei ionenselektiven Elektroden zu einer Konzentrationspolarisation innerhalb der Membranphase kommt, drückt sich das in der betreffenden Strom/Spannungs-Kennlinie durch einen zur Überspannungsachse hin gekrümmten Teilstrom aus. Im Gegensatz zu Metall- und Amalgamelektroden, bei denen entsprechende Reaktions-Strom/Spannungs-Kennlinien experimentell aufgenommen werden können, stößt die Aufnahme von quasistationären Strom/Spannungs-Kennlinien an ionenleitenden Elektroden mit Mischphasen auf erhebliche Schwierigkeiten (experimentell wie auch bei der theoretischen Interpretation).

4. Experimentelle Untersuchungsmethoden

Ziel der experimentellen Untersuchungen war es, den Einfluß der Reaktionskinetik auf das elektrochemische Verhalten ionenselektiver Membranen zu untersuchen. Nach der in Abschnitt 3.5 entworfenen Modellvorstellung kann man die bei metallischen Elektroden häufig bestimmbare Austauschstromdichte i_0 als Maß für die Kinetik der betreffenden Elektrodenreaktion beim betreffenden Gleichgewichtspotential ansehen. Bei Redox-Reaktionen an Metallelektroden ist sie mit den Geschwindigkeitskonstanten bei der Feldstärke Null $\overleftarrow{k}_i$ und $\overrightarrow{k}_i$ wie folgt verknüpft:

$$i_0 = F \overleftarrow{k}_i c_A \exp(-\alpha F \Delta \phi_{gl}/RT) = F \overrightarrow{k}_i c_D \exp(1-\alpha)F \Delta \phi_{gl}/RT$$

(18)

Mit: $c_{A,D}$ Konzentration des Elektronenakzeptors, bzw.
 -donators in der äußeren Helmholtzfläche

α Transferkoeffizient

Dabei ist zu bemerken, daß die absolute Größe einer Galvanispannung an einer Phasengrenze nicht meßbar ist. Man kann also nur dann von der Größe der Austauschstromdichte auf die Kinetik schließen, wenn man die betrachteten Reaktionen bei gleicher Feldstärke (Galvanispannung an der Phasengrenze) vergleicht. Dieser Fall ist bei einem Vergleich der Ag_2S -Niederschlagsmembran mit einer Ag -Metallelektrode näherungsweise gegeben, denn bei einseitigem Kontakt mit Silbermetall stellt sich an einem Ag_2S -Preßling das gleiche Potential wie an einer reinen Silbermetallelektrode ein. Die Ag_2S -Membran ist wegen ihres größeren Anzeigebereichs und ihrer schnelleren Ansprechgeschwindigkeit ein idealerer Silberionensensor als

eine reine Silbermetallelektrode. Als Grund für ein derartiges Verhalten wird u. a. auch eine unterschiedliche Kinetik vermutet. Es gilt experimentell zu prüfen, ob die Austauschstromdichte an der Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Lösung}$ größer ist als an der Phasengrenze $\text{Ag-Metall}/\text{Lösung}$.

Bei den anderen Elektroden ist zu prüfen, ob die elektrochemische Ionenselektivität nur durch die Gleichgewichtskonstante der betreffenden Phasenübergangsreaktion eines Ions I allein bestimmt wird:



Mit:

$$K = \frac{[I_{\text{Lös.}}^{\text{'}}] \cdot [I_{\text{El.}}]}{[I_{\text{Lös.}}] \cdot [I_{\text{El.}}^{\text{'}}]} \quad (19)$$

also nur durch das Verhältnis der Hin- und Rückgeschwindigkeiten oder ob in Fällen ähnlicher Gleichgewichtskonstanten die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten an Einfluß gewinnen.

Man sollte dann eine Korrelation zwischen der Selektivität und der Austauschstromdichte des betreffenden Ions finden.

4.1 Elektrodenersatzschaltbilder

Für eine Elektrodenreaktion, z. B. das Abscheiden eines komplexierten Metallkations an einer Elektrode aus dem betreffenden Metall, kann man das in Abb. 9 skizzierte Reaktionsschema formulieren:

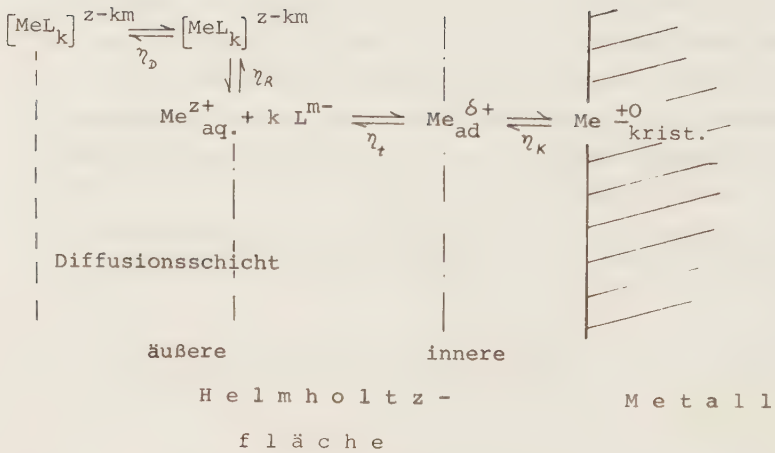


Abb.: 9 Reaktionsschema für eine Metallabscheidung

Die bei einer elektrolytischen Metallabscheidung in Form einer beobachtbaren Gesamt-Überspannung auftretende Reaktionshemmung läßt sich vereinfachend wie oben gezeigt aufteilen in: Diffusionsüberspannung η_D , Reaktionsüberspannung η_R , Durchtrittsüberspannung η_t und Kristallisationsüberspannung η_K .

Gemäß diesem Schema sind der eigentlichen Durchtrittsreaktion noch einige Schritte vorgelagert. Jedem dieser Schritte kann man eine korrespondierende Überspannung zuordnen und so Diffusionsüberspannung, Reaktionsüberspannung, Durchtrittsüberspannung, Kristallisationsüberspannung (abgek. η_D , η_R , η_t , η_K) unterscheiden.

Das Auftreten von Gegenspannungen resultiert aus einer Hemmung des betreffenden Teilschrittes, die eine der äußeren Spannung entgegengerichtete Polarisationsspannung nach sich zieht. Elektrisch wirken diese Gegenspannungen wie Widerstände für den Ladungsfluß (Stromdurchgang). Man kann daher vereinfachte elektrische Ersatzschaltbilder für Elektroden/Elektrolyt-Grenzflächen angeben, die mit Hilfe passiver elektronischer Bauelemente (Widerstände, Kondensatoren usw.) das elektrische Verhalten stromdurchflossener Phasengrenzflächen beschreiben. Die Abb. 10 zeigt ein entsprechendes Schaltbild einer Phasengrenzfläche beim Vorliegen mehrerer Überspannungsarten.

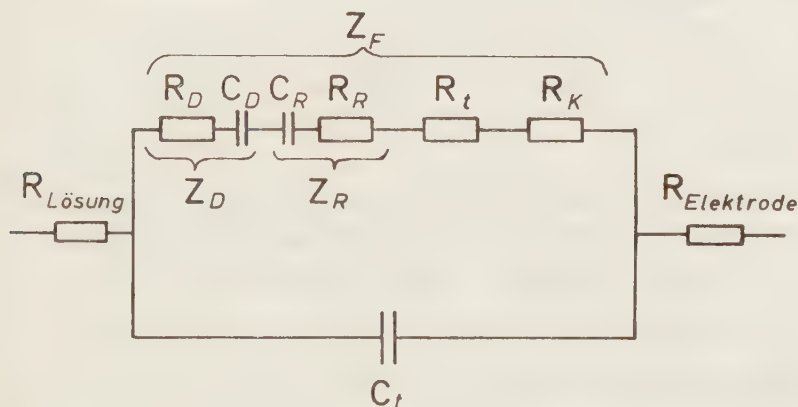


Abb.: 10 Ersatzschaltbild einer Phasengrenze

Es liegen mehrere Überspannungsarten nebeneinander vor.

R Widerstand ; C Kapazität ; Z Impedanz

Z_F Faraday-Impedanz ; C_t Doppelschicht-Kapazität

Da die Reaktionsüberspannung bei vielen Ion-Ligand-Reaktionen vernachlässigbar ist [40] und die Diffusionsüberspannung durch geeignete experimentelle Maßnahmen (Rühren, Arbeiten bei höheren Konzentrationen, Kurzzeitmessungen) in vernachlässigbaren Grenzen gehalten werden kann, läßt sich Abb. 10 zu Abb. 11 vereinfachen.

Hier ist auch R_K vernachlässigt worden. Das Schaltbild von Abb. 11 gilt für eine ionenselektive Elektrode mit Innenlösung (2 Phasengrenzen).

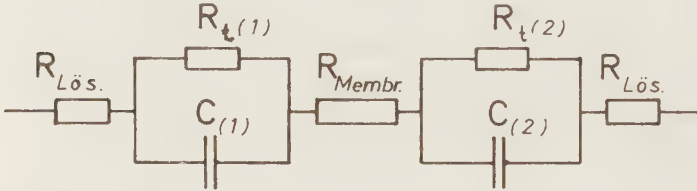


Abb.: 11 Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer ionenselektiven Membran

Neben der rein ohmschen Membranpolarisation soll nur Durchtrittspolarisation auftreten. Die Indizes (1) und (2) deuten die beiden Phasengrenzflächen an.

Im Falle eines symmetrischen Aufbaus mit gleichen Elektrolytlösungen auf beiden Seiten der ionenselektiven Membran läßt sich das Schema noch weiter vereinfachen, wie Abb. 12 verdeutlicht.

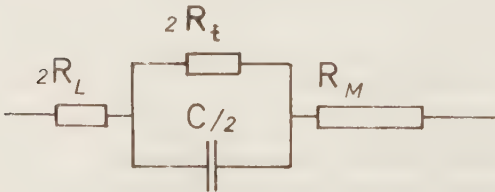


Abb.: 12 Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer ionenselektiven Elektrode mit symmetrischem Aufbau

Wenn auf beiden Seiten der ionenselektiven Membran die gleiche Elektrolytlösung vorhanden ist, läßt sich das Ersatzschaltbild von Abb. 11 weiter vereinfachen.

Die Austauschstromdichte ist umso größer je kleiner R_t ist. Je größer die Austauschstromdichte, um so stabiler ist die Potential-einstellung. Im Grenzfall unendlich großer Austauschstromdichte liegt der Fall einer reversiblen und unpolarisierbaren Elektrode vor, die sich vorzugsweise im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Im Falle der "solid-state" - Ag_2S -Elektrode, die aus einem einseitig mit Leitsilber kontaktiertem Ag_2S -Preßling besteht, läßt sich das in Abb. 13 gezeigte, stark vereinfachte Ersatzschaltbild formulieren:

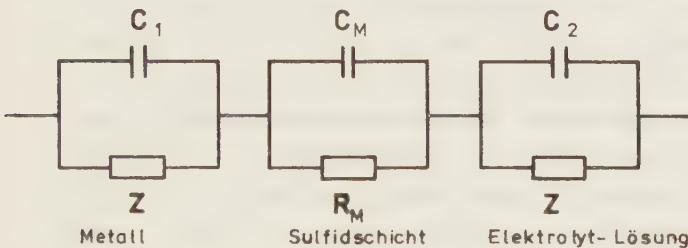


Abb.: 13 Vereinfachtes Ersatzschaltbild einer ionenselektiven "solid-state" Elektrode

Zusätzlich zu den Phasengrenz-Kapazitäten und Impedanzen tritt wegen der ionenleitenden Sulfidschicht (Ag_2S -Elektrode) noch ein R-C-Glied auf.

Hier tritt zusätzlich zu den Kapazitäts (C) - und Impedanz (Z)-Gliedern an den beiden Phasengrenzen noch eine weitere R-C-Kombination im Innern der Ag_2S -Phase auf, die von dem Widerstand und der Dielektrizitätskonstanten dieser Schicht abhängt.

4.2 Potentiometrische Messungen

Als Bezugs elektrode diente bei potentiometrischen Messungen wahlweise eine Kalomel oder Silber/Silberchlorid-Elektrode mit einem Stromschlüssel aus 3 [M] KCl. Im Falle der Kaliumelektrode wurde noch ein weiterer Stromschlüssel mit 10 %iger $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung dazwischengeschaltet. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Meßlösungen mittels eines Magnetrührers mit Synchronmotor gerührt. Es zeigte sich, daß dies vor allem bei stark verdünnten Lösungen notwendig war, um ein Nernst-Verhalten zu bekommen.

Bei potentiometrischen Messungen mit ionenselektiven Elektroden, also auch bei ihrer analytischen Anwendung, ist zu beachten, daß der Quellwiderstand der Meßkette: Ionenselektive Elektrode/Bezugselektrode unter Umständen (z. B. bei älteren pNa- und pK-Glasmembran-Elektroden) im 10^9 Ohm-Bereich liegt. Abb. 14 zeigt ein vereinfachtes Schaltbild für EMK-Messungen. Daraus geht hervor, daß man schon rein meßtechnisch (also ohne Berücksichtigung einer evtl. Elektrodenpolarisation) einen Fehler macht, der berechnet werden kann zu:

$$\% \text{ Meßfehler} = \frac{\text{Quellenwiderstand}}{\text{Quellenwiderstand} + \text{Eingangswiderstand}} \quad (20)$$

Um diesen Meßfehler also unter 0,1 % zu halten, muß der Eingangswiderstand des Meßgerätes um den Faktor 10^3 höher als der Quellenwiderstand der Elektrodenkette sein.

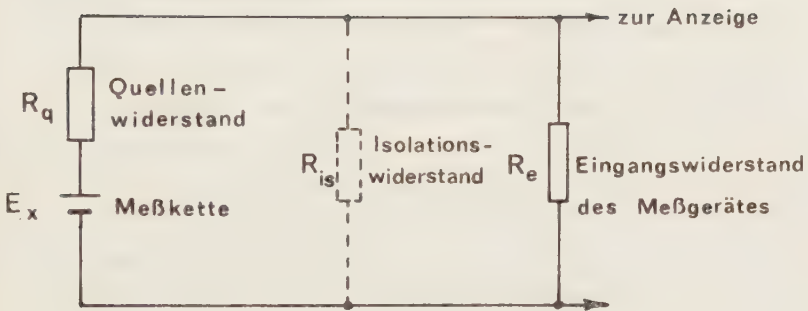


Abb.: 14 Vereinfachtes Schaltbild einer hoch-
ohmigen EMK - Messung

Die hochohmige Spannungsquelle wird durch den Eingangswiderstand des Meßgerätes und durch den Isolationswiderstand kurzgeschlossen.

Neben dieser rein meßtechnisch bedingten Forderung nach einem hohen Eingangswiderstand des EMK-Meßgerätes, sollte aber auch der Eingangs-Offset-Strom sehr klein sein, um die elektrochemische Gleichgewichtseinstellung bei Elektrodenreaktionen mit sehr kleiner Austauschstromdichte nicht zu stark zu beeinflussen. Wenn der Offset-Strom im Vergleich zu der Austauschstromdichte zu groß ist, kann die Gleichgewichtsgalvanispannung für die betreffende Elektrodenreaktion nicht erreicht werden, und man kann Abweichungen vom Nernst-Verhalten erwarten. Es konnte in der Tat festgestellt werden, daß ein und dieselbe Elektrode eine Verstärker-abhängige Steilheit aufwies, bzw., daß die Nachweisgrenze (= linearer $EMK - \log a_M$ - Bereich) vom verwendeten Meßgerät

abhang. Die Offsetströme der Verstärker unterschieden sich in diesem Fall um den Faktor 10^3 .

Alle potentiometrischen Messungen der vorliegenden Arbeit wurden darum mit einem Elektrometervverstärker mit einem Eingangswiderstand $> 10^{14}$ [Ohm] und Offset-Strom < 5 [pA] durchgeführt. Zur Messung der Ruhe-EMK wurde das 4-Kanal-Digital-Elektrometer Modell 104 von Corning (USA) mit einer Meßgenauigkeit von $\pm 0,1$ mV eingesetzt. Vor jeder Meßserie wurde die Linearität mittels eines zertifizierten Standard-Weston-Elements ($E = 1,01862$ [V]) überprüft. Bei allen Messungen befanden sich die Meßlösungen in thermostatisierten ($25 \pm 0,2$ [°C]) Gefäßen. Falls nicht anders erwähnt, wurden die Meßelektroden 12 Stunden lang mit dem betreffenden Meßion konditioniert. Dies geschah durch Aufbewahren in einer 10^{-2} [M] Meßionenlösung.

4.3 Messungen unter Stromfluß

4.3.1 Bestimmung der Austauschstromdichte

In Abschnitt 3.5 wurde auf die Bedeutung der Austauschstromdichte für das selektive Verhalten hingewiesen.

Der Begriff der Austauschstromdichte wurde bei der Herleitung der Butler-Volmer-Gleichung [41, 42], die die stationäre Strom / Spannungs-Kurve für eine Redox-Reaktion an einer Metallelektrode beschreibt:

$$i = i_0 \left[\exp \left((1 - \alpha) F \eta / RT \right) - \exp \left(- (\alpha F \eta / RT) \right) \right] \quad (21)$$

mit: i Stromdichte bei der Überspannung η
 α empirisch aus Gleichung (21) folgender Transfer-
 koeffizient
 $\eta = (\Delta \phi_{gl} - \Delta \phi)$ Überspannung

gemäß der Modellvorstellung eines Aktivierungsschrittes eingeführt. Bei der experimentellen Bestimmung und Berechnung von i_o aus Gleichung (21) kann man in der Regel zwei Näherungslösungen anwenden:

a) Näherung bei kleinen Durchtrittsüberspannungen

Wenn man nur diese Überspannungsart zuläßt und ferner gilt:

$$|\eta| \gg RT / \alpha nF \quad \text{und} \quad |\eta| \gg RT / (1 - \alpha) nF$$

läßt sich Gleichung (21) als Reihe ($e^x \approx 1 + x + \dots$) entwickeln und man erhält:

$$i = i_o \cdot \frac{nF}{RT} \cdot \eta \quad (22)$$

Gleichung (22) besagt, daß die Strom /Spannungs-Kurve bei kleinen Durchtrittsüberspannungen ($\eta < 10$ mV bei $z = 1$) linear verläuft. Aus der Steilheit ($di/d\eta$) beim Gleichgewichtspotential ($\eta \rightarrow 0$) berechnet sich die Austauschstromdichte zu:

$$i_o = \frac{RT}{nF} \cdot \left(\frac{di}{d\eta} \right)_{i \rightarrow 0} \quad (23)$$

Diese lineare Beziehung kann durch einen elektrischen Widerstand ausgedrückt werden, der Anfangspolarisationswiderstand R_p genannt wird [43] :

$$\left(\frac{d\eta}{di} \right)_{i \rightarrow 0} = R_p \quad (24)$$

Man kann in diesem Fall den Transferkoeffizienten α aus der Konzentrationsabhängigkeit von i_o erhalten:

$$\alpha = \left(\frac{\ln i_o}{\ln a_{Red}} \right)_{a_{Ox}} \quad (25)$$

$$1 - \alpha = \left(\frac{\ln i_o}{\ln a_{Ox}} \right)_{a_{Red}} \quad (26)$$

b) Näherung bei großen Durchtrittsüberspannungen

In diesem Fall ($\eta > 100$ mV bei $z = 1$) ist der Term der Butler-Volmer-Gleichung mit negativem Exponenten klein gegenüber dem anderen und kann vernachlässigt werden. Gleichung (21), aufgelöst nach η , ergibt dann:

$$\eta = - \frac{RT}{(1 - \alpha) F} \left[\ln i_o - \ln i \right] \quad (27)$$

Findet nur eine Elektrodenreaktion statt, so muß die Summe aus kathodischen und anodischen Transferkoeffizienten 1 ergeben:

$$\alpha_{kath.} + \alpha_{anod.} = 1 \quad (28)$$

Man erhält sowohl aus der Extrapolation des anodischen $\log i$ Astes wie auch aus der des kathodischen die gleiche Austauschstromdichte i_0 . Dies ist im Falle von Mischpotentialen nicht der Fall.

Die Gleichungen (21) - (28) wurden für eine Redox-Reaktion an einer Metallelektrode abgeleitet. Einzige Überspannungsart sollte die Durchtrittsüberspannung sein, d.h. die Reaktion sollte ausschließlich kinetisch kontrolliert sein. Bei schnellen Reaktionen besteht die Gefahr, daß Konzentrationspolarisation auftritt. Um dies zu vermeiden, wendet man kürzere Elektrolysezeiten aperiodisch oder periodisch an.

4.3.2 Galvanostatischer Einschaltvorgang unter vernachlässigbarer Diffusionspolarisation in der Lösung

Bei dieser Methode wird durch eine sich im elektrochemischen Gleichgewicht befindliche Arbeitselektrode und einer zweiten Hilfs- oder Gegenelektrode ein rechteckiger Stromimpuls geschickt. Die resultierende Potentialveränderung zwischen Arbeits- und Bezugselektrode wird als Funktion von der Zeit gemessen. Will man der Diffusionspolarisation in der Elektrolytlösung zuvorkommen, so muß man dazu einen Oszillographen verwenden, um die Elektrolysezeit kurz zu halten. Mit den Bedingungen: Membran rein ionenleitend; nur Durchtrittspolarisation mit paralleler Kapazität; kleine Stromdichten, so daß die lineare Stromspannungscharakteristik gilt; vernachlässigbarer ohmscher Spannungsabfall im Elektrolyten; kann man für das elektrische Ersatzschaltbild von Abb. 12 folgende Gleichungen formulieren [44] :

$$i = i_C + i_R \quad (29)$$

Der Gesamtstrom setzt sich additiv aus dem Strom, der über den Kondensator fließt und dem der über den Widerstand fließt zusammen. Es gilt weiter:

$$i_C = C \frac{dV_c}{dt} \quad (30)$$

$$i_R = \frac{V_c}{R} \quad (31)$$

Hierin bedeutet V_c die am Kondensator liegende Spannung. Gleichung (30) und (31) in (29) eingesetzt ergibt:

$$i = C \frac{dV_c}{dt} + \frac{V_c}{R} \quad (32)$$

Mit C = Kapazität des Kondensators; R = Widerstand

Im Moment des Einschaltens ($t = 0$) ist auch $V_c = 0$.

Unter diesen Bedingungen ergibt die Integration von Gleichung (32):

$$V_c = i \cdot R [1 - \exp(-t/RC)] \quad (33)$$

Für den Gesamtspannungsabfall V gilt:

$$V = i \cdot R_M + V_c \quad (34)$$

Daraus folgt:

$$V = i \cdot R_M + i [R - R \exp(-t/RC)] \quad (35)$$

Abb.15 zeigt eine graphische Darstellung von Gleichung (35). Aus dem zeitlichen Verlauf von $V(t)$ lassen sich R_M , R und C ermitteln.

Für $t = 0$ ergibt Gleichung (35) :

$$V(t=0) = i \cdot R_M \quad (36)$$

Im Moment des Einschaltens des konstanten Stromes ist der Durchtrittswiderstand noch durch die Kapazität C kurzgeschlossen. Der ohmsche Spannungsabfall dominiert.

Für $t \rightarrow \infty$ ergibt Gleichung (35) :

$$V(t \rightarrow \infty) = i \cdot (R_M + R) \quad (37)$$

Nach ca. $0,1 \text{ [ms]}$ ist die Kapazität aufgeladen und damit $i_C = 0$.

Die Kapazität läßt sich aus der Zeitkonstanten $\tau = R \cdot C$ ermitteln. In diesem Fall gilt:

$$V(t=\tau) = i \cdot (R_M + R - R e^{-1}) = i \cdot (R_M + 0,632 R) \quad (38)$$

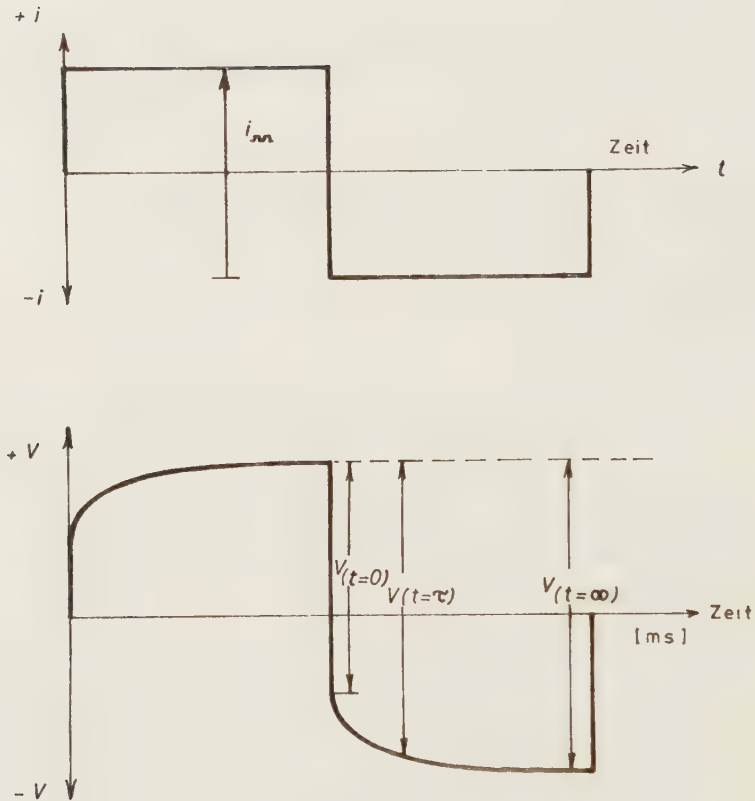


Abb.: 15 Graphische Darstellung von Gl. 35

Die elektronischen Bauelemente des Ersatzschaltbildes von Abb. 12 ergeben bei einem galvanostatisch geregelten Rechteckstrom den im unteren Teil skizzierten Spannungsverlauf. Daraus läßt sich der ohmsche Membranwiderstand R_M , der Durchtrittswiderstand R_t und die Doppelschicht-Kapazität C ermitteln.

Aus der Zeit τ (siehe Abb. 15) , bei der diese Gleichung erfüllt ist, läßt sich dann die Elektrodenkapazität bestimmen.

Es gibt noch eine Möglichkeit zur Bestimmung der Elektrodenkapazität: Gleichung (35) gegen die Zeit differenziert ergibt für die Steigung dV/dt :

$$\frac{dV}{dt} = \frac{i}{C} \cdot \exp (-t/RC) \quad (39)$$

Für $t \rightarrow 0$ gilt:

$$C = i \cdot \left(\frac{dt}{dV} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (40)$$

Meßtechnisch benötigt man zur Feststellung der Anfangssteigung dV/dt einen Oszillographen mit sehr hoher Ablenkungsgeschwindigkeit.

Bei dieser galvanostatischen Einschaltmethode darf die Meßzeit nicht so lang ausgedehnt werden, daß eine Diffusionspolarisation auftritt. Zur Abschätzung der Zeitspanne, innerhalb der eine Diffusionspolarisation im Rahmen der Meßgenauigkeit (ca. 2%) vernachlässigt werden kann, ist die Gleichung nach Sand [45] geeignet:

$$\eta_D = \frac{RT}{zF} \ln (1 + \sqrt{t/T}) \quad (41)$$

mit:

$$T = \frac{\pi}{4} D (zFc/i)^2 \quad (42)$$

+ = anodische Stromrichtung

- = kathodische Stromrichtung

D = Diffusionskoeffizient

T = Transitionszeit

Mit den Bedingungen:

$$D = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^2\text{/sec]}$$

$$z = 1$$

$$c = 10^{-1} \text{ [M]Ag}^+ \text{ - Lösung}$$

$$i = 1 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$$

$$t = 5 \text{ [s]}$$

ergibt sich für das System Ag/Ag^+ z.B. eine Diffusionsüberspannung von ca. 1,5 [mV], die im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar werden kann.

Wenn allerdings mit verdünnteren Lösungen gemessen wird, ist zu berücksichtigen, daß T gemäß Gl. (42) quadratisch mit c abnimmt. Bei 100-fach verdünnteren Lösungen (10^{-3} [M]) muß man daher die Meßzeit um den Faktor 10^{-4} verkürzen!

4.3.3 Galvanostatischer Einschaltvorgang unter Berücksichtigung der Diffusionspolarisation in der Lösung

Diese Methode ist in den Jahren 1953-55 von Delahay und Berzins [46] ausgearbeitet worden. Inman, Bockris und Blomgren [47] verfeinerten die Methode zur Bestimmung der Austauschstromdichte des Ag/Ag^+ -Systems in einer Salzschmelze.

Nach diesen Autoren wird die Potentialänderung der Arbeitselektrode durch den Stromfluß unter Vernachlässigung eines Elektrodenwiderstandes durch die Aufladung der Doppelschicht und der Geschwindigkeit des Massentransports bestimmt. Der durch die Phasengrenze fließende Strom setzt sich aus einem kapazitiven Strom und einem diffusionskontrollierten Strom zusammen:

$$i = C \cdot \frac{d\eta}{dt} + zFD \left(\frac{\delta c_o}{\delta x} \right)_{x=0} \quad (43)$$

Mit: c_o = Konzentration an der Stelle $x = 0$

Wenn c_o^0 die Konzentration des betreffenden Ions in der Lösung ist, eine Metallelektrode in einer Metallionenlösung mit der Aktivität $a = 1$ vorliegt, kann man für die Grenzbedingungen:

$c_o = c_o^0$, wenn $x \geq 0$ und $c_o \rightarrow c_o^0$, wenn $x \rightarrow \infty$ und $t \geq 0$ den Faradayschen Strom mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung (21) berechnen:

$$zFD \left(\frac{\delta c_o}{\delta x} \right)_{x=0} = i_o \left[\frac{c_o}{c_o^0} \exp \left(\frac{-\alpha zF\eta}{R \cdot T} \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha)zF\eta}{R \cdot T} \right) \right] \quad (44)$$

Aus Gleichung (43) und (44) erhält man bei $\eta < \frac{0,1 RT}{zF} \sim < 5 \text{ [mV]}$:

$$\eta = \frac{-i}{C} \frac{1}{(A-B)} \left\{ \frac{B}{A^2} \left[\exp(A^2 t) \operatorname{erfc}(At^{1/2}) + \frac{2 At^{1/2}}{\pi^{1/2}} \right] \right. \\ \left. \cdot \frac{-A}{B^2} \left[\exp(B^2 t) \operatorname{erfc}(Bt^{1/2}) + \frac{2 Bt^{1/2}}{\pi^{1/2}} - 1 \right] \right\} \quad (45)$$

Mit:

$$A = \frac{i_o}{2zF c_o D^{1/2}} + \left[\frac{i_o^2}{4z^2 F^2 (c_o)^2 D} - \frac{zFi_o}{RTC} \right]^{1/2} \quad (46)$$

$$B = \frac{i_o}{2zF c_o D^{1/2}} - \left[\frac{i_o^2}{4z^2 F^2 (c_o)^2 D} - \frac{zFi_o}{RTC} \right]^{1/2} \quad (47)$$

Für Zeiten $t > \frac{50}{B^2}$ gilt eine Näherungslösung für Gleichung (45):

$$\eta = \frac{-2iRTt^{1/2}}{\pi^{1/2} z^2 F^2 c_o D^{1/2}} + \frac{iRT}{zF} \left[\frac{RTC}{z^3 F^3 (c_o)^2 D} - \frac{1}{i_o} \right] \quad (48)$$

Danach sollte nach ca. $t > \frac{50}{B^2}$ die Diffusionsüberspannung überwiegen und eine Auftragung von η gegen $\sqrt{t}$ eine Gerade geben.

Aus der Steigung:

$$\frac{d\eta}{d(t^{1/2})} = \frac{-2RTi}{\pi^{1/2} z^2 F^2 c_o D^{1/2}} \quad (49)$$

kann man, da i vorgegeben wird und t , c_o^0 , z , F und R bekannt sind, den Diffusionskoeffizienten D berechnen.

Durch Extrapolation auf $t = 0$ erhält man:

$$\eta = \frac{iRT}{zF} \left[\frac{RTC}{z^3 F^3 (c_o^0)^2 D} - \frac{1}{i_o} \right] \quad (50)$$

Hieraus kann i_o , die Austauschstromdichte, ermittelt werden, da alle anderen Parameter bekannt sind.

Bei der Herleitung der Gleichungen (45-50) ist weder eine spezifische Ionenadsorption noch eine Konzentrationspolarisation innerhalb der Membran berücksichtigt worden. Die Genauigkeit dieser Methode zur Bestimmung von i_o wird ferner, wie die von Kapitel 4.3.2 durch den ohmschen Spannungsabfall $i \cdot R_M$ über die Membran einer ionenselektiven Elektrode begrenzt, denn diese Spannung ist von der gemessenen Diffusionsüberspannung abziehen.

4.3.4 Versuchsaufbau bei Messungen unter Stromfluß

Abb. 16 zeigt den Versuchsaufbau für die galvanostatischen und potentiostatischen Messungen unter Stromfluß. Dazu wurde der Potentiostat/Galvanostat Modell 173 der Firma Princeton Applied Research eingesetzt. Um Polarisationserscheinungen an der Bezugselektrode (Ag - Draht) zu vermeiden, wurde das Potential der Arbeitselektrode (Ag₂S-Niederschlagsmembran-Elektrode) hochohmig ($> 10^{12}$ Ohm) gemessen. Die Regelgeschwindigkeit des Galvanostaten liegt im Mikrosekundenbereich (3 dB-Frequenz = 1 MHz).

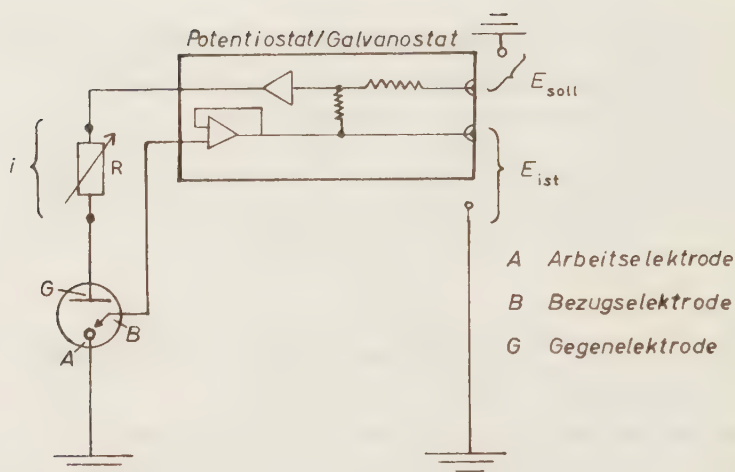


Abb.: 16 Versuchsaufbau bei Messungen unter Stromfluß

Bei potentiostatischen Messungen wird der Meßkreisstrom über den Spannungsabfall am Arbeitswiderstand R gemessen. Bei galvanostatischen Messungen wird das hochohmig gemessene Potential der Arbeitselektrode registriert.

Bei Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, daß kommerzielle Bezugs-elektroden wegen ihres relativ hohen Innenwiderstandes (bis zu 200 kOhm) bei schnellen Messungen nicht eingesetzt werden können. In Verbindung mit den stets vorhandenen Elektroden- und Streukapazitäten ergibt sich hierbei eine zu große Zeitkonstante.

Alle Messungen wurden in auf $25 \pm 0,2(^{\circ}\text{C})$ thermostatisierten und abgeschirmten Gefäßen durchgeführt.

Um Veränderungen der Eigenschaften der Ag_2S -Membran durch

höhere Stromdichten auf ein Minimum zu reduzieren, wurden in der Regel nur oszillographische Messungen mit symmetrischen Rechteckstromimpulsen im Frequenzbereich 0,1 [Hz]-2 [kHz] durchgeführt. Nach der Abschätzung in Abschnitt 4.3.2. kann man hier bei 0,1 [M]Ag⁺-Lösungen eine Diffusionspolarisation vernachlässigen. Bei den oszillographischen Messungen wurde der Zweistrahl-Oszillograph der Firma Solatron Typ CX 1448 mit zwei Spannungsmeßeinschüben vom Typ CX 1441 eingesetzt. Der Galvanostat wurde von einem Hewlett-Packard Funktionsgenerator Typ 3310A getriggert. Für Messungen bei Stromstärken $< 10^{-8}$ [A] wurde der Elektrometervverstärker Modell 134 von P.A.R. als Galvanostat benutzt. Dieses Gerät besitzt eine Konstantstromquelle für Stromstärken zwischen 10^{-5} und 10^{-12} [A].

Für die Aufnahme quasi-stationärer Strom/Spannungs-Kurven wurde ebenfalls der Potentiostat/Galvanostat Modell 173 von P.A.R. in Verbindung mit einem Funktionsgenerator (Hewlett-Packard) und einem X-Y-Schreiber (H.P.) eingesetzt.

Da bei den üblichen potentiostatisch kontrollierten stationären Messungen an Ag und Ag₂S - Elektroden das Problem der Oberflächenveränderung (durch anodisches Auflösen oder kathodischer Silberabscheidung) auftritt, mußte auch hier zu einer Impulsmethode gegriffen werden.

Als geeignete Methode bietet sich die Puls-Polarographie an. Dort wird die zur Strommessung notwendige Überspannung nur sehr kurzzeitig an die Arbeitselektrode gelegt. Dazwischen kann man die Ruhespannung oder Ausgangsspannung des Puls-Polarographen so legen, daß sie mit dem Gleichgewichtspotential der Arbeitselektrode zusammenfällt. Da ein Puls-Polarograph nicht greifbar war, mußte für die vorliegenden Messungen eine entsprechende Steuer elektronik für den vorhandenen Potentiostaten (P.A.R. Modell 173) entwickelt werden. Die Elektronik wurde so ausgelegt, daß die Arbeitselektrode alle 5 [s] für 57 [ms] mit einer extern vorgebbaren Spannung polarisiert werden kann. Der Strom wird erst nach Ab-

lauf von 40 [ms] für die Dauer von 16,7 [ms] gemessen und mittels einer "sample and hold"-Elektronik gemittelt und gespeichert. Von dort kann er entsprechend verstärkt auf einen X-Y-Schreiber (Hewlett-Packard 7005 B) gegeben werden. Legt man die Ausgangsspannung für den Polarisationsimpuls auf das Gleichgewichtspotential der betreffenden Arbeitselektrode, so kann man auf der X-Achse des Schreibers gleich die Überspannung registrieren. Bei dieser Arbeitsweise hat die Arbeitselektrode nach der nur 57 [ms] dauernden Polarisation immer 5 [s] Zeit wieder in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Wegen der kurzen Polarisationsdauer (Diffusionspolarisation vernachlässigbar) braucht die Meßlösung auch nicht gerührt zu werden.

Darüber hinaus weist diese Methode den Vorzug auf, daß der kapazitive Stromanteil weitgehend unterdrückt wird. Wie aus Abb. 26 ersichtlich, hat sich nach 40 [ms] auch an Ag_2S ein quasi-stationärer Zustand eingestellt. Die Abb. 17 erläutert das Prinzip dieser Impulstechnik.

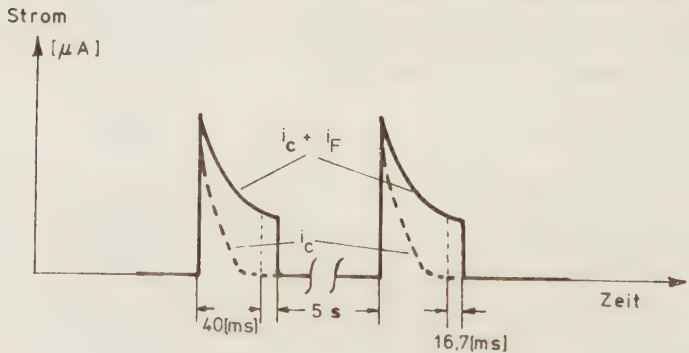


Abb.: 17 Prinzip der Pulsmeßtechnik

Der kapazitive Strom i_c fällt schneller als der faradaysche ab. Nach 40 [ms] kann man i. d. R. den kapazitiven Stromanteil vernachlässigen.

4.4 Meßtechnische Problematik

Aus den Ersatzschaltbildern von Abschnitt 4.1 ist ersichtlich, daß der interessierende Widerstand R_t der Durchtrittsreaktion in Serie zu dem bei ionenselektiven Elektroden sehr großen Membranwiderstand R_M liegt, was zu meßtechnischen Schwierigkeiten führt: So steht z. B. einer bei Redox-Reaktionen typischen Austauschstromdichte von 1 mA/cm^2 , entsprechend einem Widerstand von $R_t \approx 25 [\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2]$, ein Membranwiderstand von $0,1 - 1000 [\text{MOhm}]$ gegenüber.

Bei einer Meßgenauigkeit von 2 % bemerkt man aber nur dann R_t , wenn $R_t > 0,02 R_M$. Einer Verkleinerung von R_M durch Reduktion der Membrandicke sind aus Stabilitätsgründen praktische Grenzen gesetzt. Die in Abschnitt 4.1 skizzierten stark vereinfachten elektrischen Ersatzschaltbilder beschreiben nur das Verhalten an einer elektrochemischen Halbzelle. Messungen lassen sich aber nur an kompletten Zellen unter Einführung einer "Gegenelektrode" durchführen. An deren Phasengrenze werden i. a. analoge Polarisationsarten auftreten, die die Ergebnisse verfälschen. Um dies auszuschalten hält man die Oberfläche der Gegenelektrode sehr viel größer als die der Meß- oder Arbeitselektrode oder arbeitet mit drei Elektroden unter potentiostatischen Bedingungen. Im letzten Fall wird der Spannungsabfall zwischen Arbeitselektrode und einer Bezugslektrode hochohmig ($> 10^{12} [\text{Ohm}]$) gemessen und mit dem Sollwert verglichen. Bei einer evtl. Abweichung wird elektronisch über Gegen- und Arbeitselektrode ein entsprechender Strom geschickt, der die gewünschte Spannung einstellt.

Stationäre oder quasi-stationäre Strom/Spannungs-Kurven lassen sich nicht nur bei Metallelektroden, sondern auch bei ionenselektiven Elektroden aufnehmen. Daß hiervon kaum Gebrauch gemacht wird, liegt vor allem an den großen experimentellen Schwierigkeiten beim Arbeiten mit hochohmigen Mischphasen-Elektroden sowie der kom-

plizierten theoretischen Interpretation. Für die Aufstellung der Tafel-Beziehung (27) ist es notwendig, daß man die Durchtritts-überspannung η_t exakt kontrollieren und verändern kann. Dies ist bei hochohmigen Elektroden äußerst schwierig, da die Elektrodenphase in diesem Fall kein Äquipotentialvolumen darstellt. Wenn der Elektrodenwiderstand R_M um Größenordnungen über dem Durchtrittswiderstand R_t liegt, findet der größte Teil des unter potentiostatischen Bedingungen geregelten Spannungsabfalls innerhalb der Elektrodenphase statt. Man kontrolliert dabei bestenfalls den Gesamt-Spannungsabfall, also die Summe von zwei Phasengrenzpolarisationen und einer Widerstandspolarisation. An den Phasengrenzen wird nur der Bruchteil R_t/R_M wirksam.

Neben diesen Schwierigkeiten ist ferner zu beachten, daß auch von diesem Bruchteil R_t/R_M nicht alles für den Ladungsübergang wirksam sein kann. Im Fall spezifischer Adsorption oder verdünnter Elektrolytlösungen herrscht z. B. zwischen der äußeren Helmholtzfläche, wo sich die übertrittsfähigen Ionen befinden, und dem Innern der Elektrolytlösung noch eine weitere Potentialdifferenz. Die mit Hilfe einer Bezugselektrode gemessene Überspannung ($\Delta \phi_{gl} - \Delta \phi_{kontr.}$) stellt nur den Gesamtspannungsabfall dar. Einfluß auf die Elektrodenreaktionsgeschwindigkeit übt jedoch nur die Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Helmholtzfläche aus.

Es ist somit nicht verwunderlich, wenn in der Literatur bei ionenselektiven Elektroden [48] lineare Strom /Spannungs-Kurven (Ohmsches Gesetz) beschrieben werden.

Um die Diffusionsüberspannung auf der Elektrolytlösungsseite zu vermeiden, wendet man in der elektrochemischen Kinetik vielfach instationäre Prozesse an. Dabei versucht man die Diffusion zeitlich zu unterlaufen. Dies kann, wie gezeigt, durch aperiodische Einschalt- oder periodische Wechsellspannungs- oder -strom-Methoden erreicht werden. Es muß aber dazu bemerkt werden, daß sich alle

Überlegungen und Ableitungen auf idealisierte Redox-Reaktionen an Metallelektroden beziehen. Bei ihnen bleibt die Oberflächenzusammensetzung, abgesehen von besonders zu berücksichtigenden Adsorptionerscheinungen, bewahrt. Ebenso ist das elektrostatische Potential im Innern von Metallelektroden bis zur Oberfläche hin konstant. Dies ist bei den ionenselektiven Elektroden mit z. T. hochohmigen Mischphasen nicht immer der Fall. Hier kann es wegen des in festen Phasen kleineren Diffusionskoeffizienten unter Umständen innerhalb der ionenselektiven Phase schon früher als im Elektrolyten zu einer Diffusionspolarisation kommen. Bevor man die beschriebenen Methoden, auf ionenselektive Elektroden überträgt, muß geprüft werden, ob noch alle Ableitungsvoraussetzungen gegeben sind.

Es zeigt sich, daß die Ag_2S -Membran im Gegensatz zu anderen ionenselektiven Phasen, einige günstige Voraussetzungen mitbringt, die es erlauben sollten, sie zumindest qualitativ mit den oben beschriebenen Methoden zu untersuchen. Wichtigste Merkmale in diesem Zusammenhang sind: ausreichende Elektronenleitung sowie vernachlässigbare Konzentrationspolarisation gegenüber der Elektrolytseite.

5. Untersuchungen an Ag_2S - Membran - Elektroden

Detaillierte Messungen unter galvanostatischen und potentiostatischen Bedingungen wurden an verschiedenen Ag_2S -Niederschlagsmembran-Elektroden durchgeführt.

5.1 Herstellung von Ag_2S - Niederschlagsmembran Elektroden

Ausgangsprodukt für diesen Elektrodentyp ist Ag_2S -Pulver hinreichender Reinheit. Um Fremdionen möglichst auszuschließen, da sie u.U. die Halbleitereigenschaften (z.B. Fermipotential) beeinflussen können, wurde bei der Darstellung von Ag_2S von einer ca. $10^{-2}[\text{M}]\text{AgNO}_3$ -Lösung (AgNO_3 , p. a., Merck; dreifach destilliertes Wasser) ausgegangen und als Fällungsmittel gasförmiges H_2S eingeleitet. Das ausfallende Ag_2S wurde mit HNO_3 (1+1) sowie mit viel heißem Wasser (dreifach destilliert) ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei $110[^\circ\text{C}]$ wurde das Ag_2S mit Schwefelkohlenstoff behandelt, um evtl. vorhandenen elementaren Schwefel zu entfernen. Danach wurde mit Alkohol ausgewaschen und erneut bei $110[^\circ\text{C}]$ getrocknet.

Für die Herstellung eines ca. 3[mm]dicken Preßlings wurden ca. 20[g] dieses Pulvers in eine geeignete Tablettiervorrichtung (Röntgenfluoreszenz, IR-Spektroskopie) gegeben, 10 Minuten bei ca. $1000[\text{kg}/\text{cm}^2]$ unter Vakuum vorgepresst und dann ca. zwei Stunden bei $8000[\text{kg}/\text{cm}^2]$ gehalten. Bei der Herstellung einer Blei-sensitiven Niederschlagsmembran-Elektrode wurde der dazu notwendige 30 %ige PbS Anteil schon vor der Fällung mit H_2S als $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ zugegeben.

Elektroden auf der Basis Ag_2S mit flüssigem Ableitsystem wurden

hergestellt, indem ein ca. 3[mm]dicker Preßling mittels UHU-plus in ein passendes PVC-Rohr gekittet wurde. Als inneres Ableitsystem dient in diesem Fall eine 10^{-2} [M]AgNO₃-Lösung und ein Silberdraht.

Für die Konstruktion einer Ag₂S-Niederschlagsmembran-Elektrode mit fester Ableitung wurde aus einem Preßling eine Tablette von ca. 5[mm]Durchmesser herausgedreht und mit Hilfe einer Leitsilberpaste in die Spitze einer rotierenden Elektrode (Beckman Nr. 188551) eingekittet. Zur Isolation des Abstands zwischen dem Preßling und der Teflonhalterung wurde UHU-plus verwandt.

Vor den Messungen wurden beide Elektrodenkonstruktionen mit Feinschmirgelpapier von überschüssigem Kitt befreit. Für Vergleichsmessungen wurde bei der rotierenden Elektrode eine Elektrodenspitze gleicher Bauart wie die oben beschriebene Ag₂S-Elektrode mit Festkörperableitung jedoch aus reinem (> 99,9 %) Silber eingesetzt (Beckman Nr. 39091). Die Abb. 18 zeigt das Konstruktionsprinzip noch einmal.

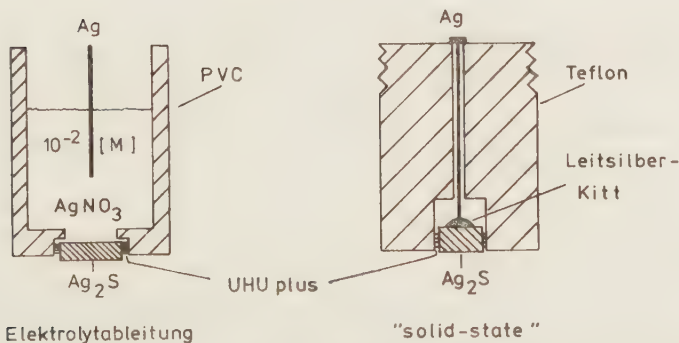


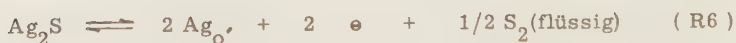
Abb.: 18 Aufbau der untersuchten Ag₂S-Elektroden

5.2 Elektrische Eigenschaften von Ag_2S

Nach Abb. 19 existiert im System Ag - S nur die Verbindung Ag_2S in den drei Niederdruckmodifikationen α -, β -, γ - und der Hochdruckmodifikation δ - Ag_2S . In der elektrochemischen Literatur über Ag_2S ist α und β meist vertauscht. Diese Arbeit folgt dem Vorschlag des Gmelins [49]. Aus dem Zustandsdiagramm ist ersichtlich, daß Ag_2S bei höheren Temperaturen merkliche Abweichungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung aufweist. Kracek [50] fand einen Zusammensetzungsbereich von $\text{Ag}_{1,882}\text{S}$ bis $\text{Ag}_{2,040}\text{S}$. Der Homogenitätsbereich von α - Ag_2S , also des vorliegenden Preßlings, erstreckt sich bei 150 [°C] nach Untersuchungen von Valverde [51] nur über einen kleinen Bereich. Mit $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$ als Abkürzung findet man $-0,35 \cdot 10^{-5} \geq \delta \leq +1,8 \cdot 10^{-5}$. Nach Yushina, Karpacher und Fedyaev [52] ist dieser Bereich bei Raumtemperatur größer. Jost et al. [53] bestimmten den Fehlordnungsgrad am Umwandlungspunkt ($\alpha \rightarrow \beta$ - Ag_2S) für Frenkel-Fehlordnung im Kationenteilgitter zu $x^{\text{O}} = 0,51 \cdot 10^{-3}$.

Derén et al. [54] schlagen für die Entstehung der Fehlordnung folgende Mechanismen vor:

bei Ag-Überschuß:



bei Ag-Unterschuß:



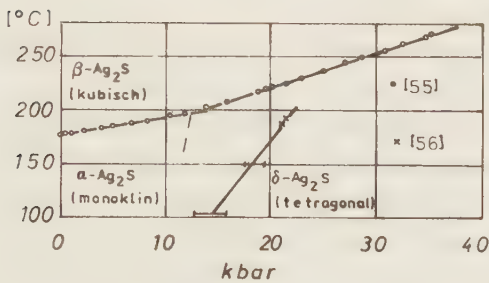
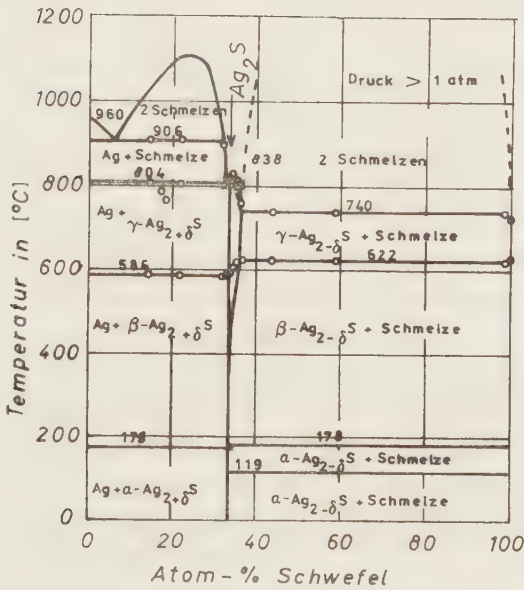


Abb.: 19 Zustands- und Phasendiagramm
von Ag - S bzw. Ag₂S [49]

Hierin bedeuten:

$\text{Ag}_\circ$	Ag^+ auf Zwischengitterplatz
$\text{Ag}_\square$	Leerstelle im Kationengitter
$\bullet$	quasifreies Elektron
$\odot$	Defektelektron

Nach den umfangreichen Untersuchungen von Wagner [57] und Rickert [58] ist $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ein gemischter Leiter. Man beobachtet sowohl eine Ionen- wie auch eine Elektronenleitung. Tubandt und Reinhold [59] fanden, daß die Leitfähigkeit von Ag_2S von den Umgebungsbedingungen abhängt. Im Gleichgewicht mit metallischem Silber ist die Leitfähigkeit um den Faktor 20 größer als im Gleichgewicht mit Schwefel.

Nach Rickert [58] ist das thermodynamische Verhalten der Leitungselektronen in Ag_2S nicht mit Hilfe der Boltzmann-Näherung verständlich. Das Verhalten wird nur dann quantitativ deutbar, wenn man für die Elektronen Entartung annimmt und die Fermi-Dirac-Statistik anwendet.

Röntgenographische Untersuchungen [60] ergeben für die S^{2-} -Anionen in Ag_2S eine leicht verzerrte, kubisch-innenzentrierte Anordnung mit drei Kanten des Würfels parallel $10\bar{3}$, $\bar{1}21$ und $12\bar{1}$ der monoklinen Zelle. Die zugehörigen Ag^+ -Ionen verteilen sich statistisch auf 42 Punktlagen. Wagner [57] postuliert daher, daß das chemische Potential der Ag^+ -Ionen in Ag_2S wegen dieser großen Anzahl möglicher Punktlagen durch geringe Abweichungen von der Stöchiometrie nicht beeinflusst wird. Es gilt also:

$$\mu_{\text{Ag}^+} = \text{konst.} \quad (51)$$

Hiermit wird verständlich, warum die Teilleitfähigkeit der Silberionen unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Ag_2S ist.

Die Konstanz des chemischen Potentials der Ag^+ -Ionen im Ag_2S ist für die Funktionsweise als idealer Silberionensensor sehr wichtig. Eine Veränderung von μ_{Ag^+} in der Elektrodenphase hätte unreproduzierbare EMK-Anzeigen zur Folge. Für Messungen unter Stromfluß ist das Ausmaß der Konzentrationspolarisation innerhalb der Ag_2S -Membran sehr bedeutsam. Zu ihrer Abschätzung benötigt man den chemischen Diffusionskoeffizienten von Ag in Ag_2S .

Nach dem zeitlichen Verlauf der Ruhe-EMK nach einer Störung des Silbergleichgewichts in der Membran muß der Silberausgleich innerhalb des Preßkörpers sehr rasch erfolgen. Rickert [61] bestimmt aus der Tablettendicke d und der Zeit t , die bis zum Silberausgleich vergeht, den Interdiffusionskoeffizienten des Silbers D_{Ag} nach folgender Beziehung:

$$D_{\text{Ag}} = \frac{d^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (52)$$

Das Silbergleichgewicht innerhalb der Festkörpermembran läßt sich durch einen genügend großen Stromfluß oder auch durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche, die Silberionen rascher verbraucht als sie nachgeliefert werden (z. B. Kontakt mit Schwefel), stören. Koebel [44] findet bei 25°C als untere Grenze:

$$D_{\text{Ag}} \approx 10^{-3} [\text{cm}^2/\text{s}]$$

Rickert [58] bestimmte diesen chemischen Diffusionskoeffizien-

ten von Ag in Ag_2S auch aus der Steigung der Funktion der Silberionenkonzentrationsänderung in der Membran gegenüber $\sqrt{t}$. Er findet bei $200[^\circ\text{C}]$:

$$D_{\text{Ag}}^- \approx 0,5 [\text{cm}^2/\text{s}]$$

Dieser Wert stimmt gut mit den aus Teilleitfähigkeiten bestimmten überein.

Demgegenüber beträgt der Tracerdiffusionskoeffizient der Silberionen $D^* \approx 2 \cdot 10^{-9} [\text{cm}^2/\text{s}]$ [62]. Nach C. Wagner [63] kann man diese Diskrepanz durch die hohe Ionenfehlordnung und der damit verbundenen wesentlich geringeren Elektronenkonzentration erklären. In diesem Fall nähert sich die Beweglichkeit der Silberionen in Ag_2S derjenigen der Elektronen, da die hohe Fehlstellenkonzentration die Rolle eines Leitelektrolyten übernimmt.

5.3 Potentiometrische Messungen mit Ag_2S - Membran - Elektroden

Zur Überprüfung des Nernst-Verhaltens wurde eine "solid-state"-Eigenbau-Elektrode sowie eine kommerziell erhältliche Ag_2S -Elektrode mit innerer Elektrolytableitung (Beckman Nr. 39610) ausgewählt.

Normalerweise stellt die Eigenlöslichkeit der Elektrodenphase in der Meßlösung die untere Erfassungsgrenze dar, sofern nicht zuvor Störionen potentialbestimmend werden. Bei den vorliegenden Messungen wurde nicht auf eine extreme Störionenabwesenheit geachtet, da dies in den meisten Fällen der Meßpraxis ebenfalls nicht der Fall ist.

Ein bei extrem verdünnten Meßionenlösungen zu berücksichtigen- der Effekt ist die Adsorption und Desorption von Ionen von den Meß- gefäßwänden. Es konnte festgestellt werden, daß vor allem Ag^+ - und F^- -Ionen durch Gerätéglass so stark adsorbiert werden, daß Lösungen unter $10^{-5} [\text{M}]$ schwierig herzustellen sind.

Bemerkenswert ist der große Anzeigebereich und die schnelle Po- tentialeinstellung der Ag_2S -Niederschlagsmembran-Elektrode im Vergleich zu einer Ag-Metallelektrode (s. Abb. 20) . Bei in Be- zug auf das Meßion ungepufferten Lösungen reicht zwar auch bei Ag_2S die Nachweisgrenze nur bis zu ca. $10^{-7} [\text{M}]\text{Ag}^+$ -Lösungen. Puffert man aber die Meßionen durch Zusatz eines Komplexmit- tels oder durch Aufschlammung einer schwerlöslichen Meßionen- verbindung, so wird durch das Gleichgewicht:



ein konstanter Meßionen-(M)-Spiegel aufrecht erhalten. Verwen- det man z. B. bei der Ag_2S -Elektrode schwerlösliche Silberver- bindungen wie Ag_2CrO_4 , AgCl , AgBr , AgJ , Ag_2S usw., so wer- den Ad- oder Desorptionsvorgänge an den Behälterwänden durch entsprechende Verschiebung dieses Gleichgewichts kompen- siert (Pufferwirkung) .

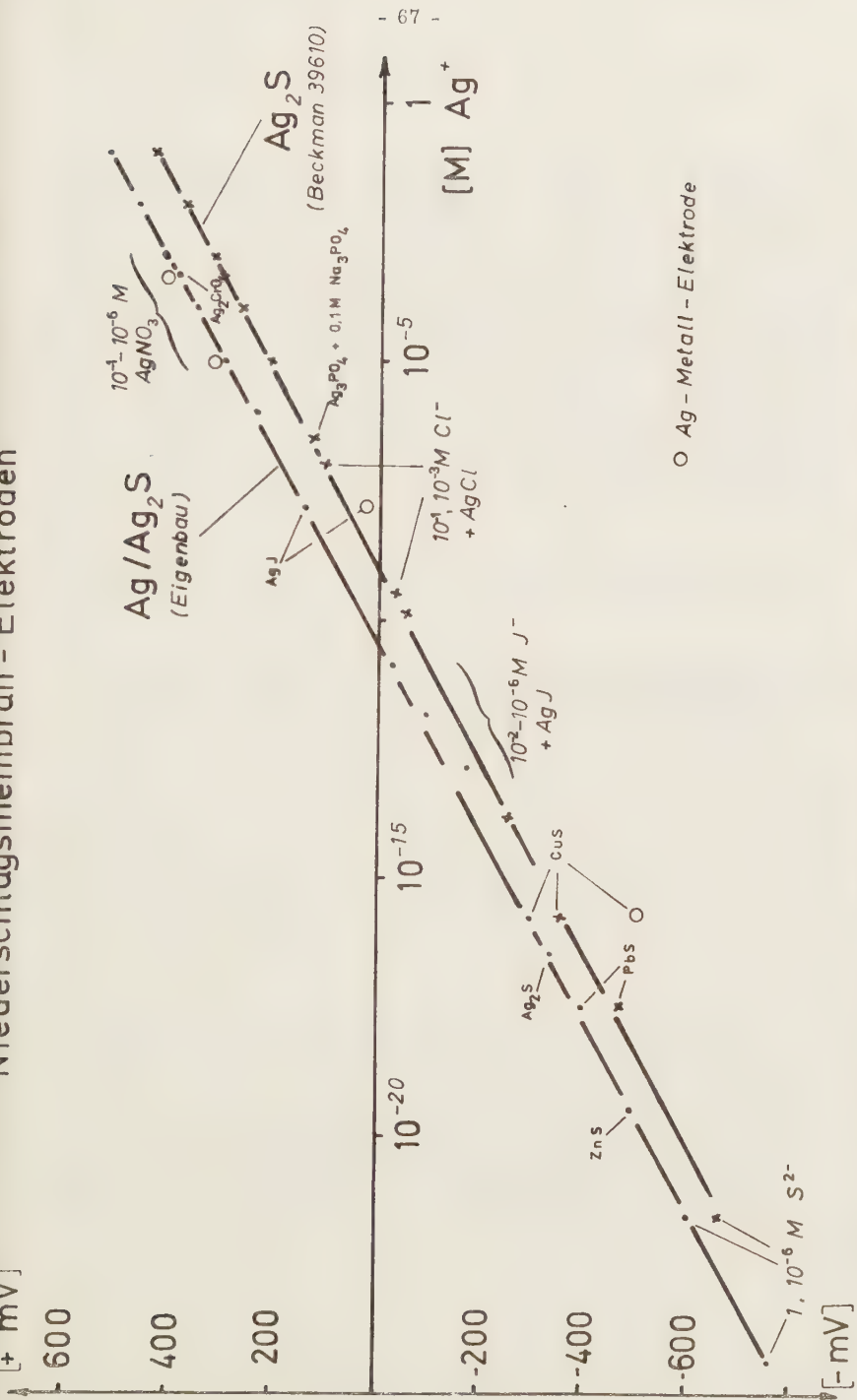
Wie Tabelle 2 und Abb. 20 zeigen, werden wegen dieses Gleichge- wichts (R8) auch die Gegenionen (CrO_4^{2-} , Cl^- , J^-) meßbar. Da das Elektrodenmaterial Ag_2S selbst auch ein Ag^+ -Ionenpuffer ist, werden von der Elektrode auch S^{2-} -Ionen angezeigt.

Erstaunlich ist bei diesen Messungen vor allem, daß eine Suspen- sion von Ag_2S mit den korrespondierenden Ionenaktivitäten $[\text{Ag}^+] = 5 \cdot 10^{-17}$ und $[\text{S}^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-17} [\text{mol/l}]$ ein reproduzierbares Potential auf der Eichgeraden ergibt. In diesem Fall liegen nur ca. 10^3 potentialbestimmende Ionen pro ml vor ! Da an einer Ag-

Tabelle 2:

Ruhe EMK von Ag_2S und Ag gegen Ag/AgCl (3 M KCl, 10% KNO_3)

Meßlösung [M]	Ag_2S "solid-state" Eigenbau [mV]	Ag_2S mit Innenlösung (Beckman 39610) [mV]	Ag-Metall [mV]
10^{-1} AgNO_3	+525	+438	+513
$10^{-2} \quad "$	+469	+380	+465
$10^{-3} \quad "$	+408	+322	+415
$10^{-4} \quad "$	+350	+264	+365
$10^{-5} \quad "$	+291	+205	+306
$10^{-6} \quad "$	+232	+150	
Ag_2CrO_4	+382		
$\text{Ag}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4$		+126	
AgJ	+140		+68
$\text{AgJ} + 10^{-6} \text{ J}^-$		-60	
" $10^{-5} \quad "$	-35		
" $10^{-4} \quad "$	-103		
" $10^{-3} \quad "$	-175		
" $10^{-2} \quad "$	-251		
" $10^{-1} \quad "$		-348	
$\text{AgCl} + 10^{-3} \text{ Cl}$		+105	
" $10^{-1} \quad "$		-43	
CuS-Aufschlammung	-312	-380	-500 -300(12h)
$\text{Ag}_2\text{S}-$ "	-375		
$\text{PbS}-$ "	-399	-476	
$\text{ZnS}-$ "	-490		-525
10^{-6} S^{2-}	-600	-673	-613
1 S^{2-}	-780		-820



○ Ag - Metall - Elektrode

Abb.: 20 EMK - log c - Diagramm von Ag₂S- und Ag - Elektroden

Metallelektrode unter diesen Bedingungen kein stabiles Potential erhalten wird, kann man vermuten, daß die Ag_2S -Membran eine höhere Standardaustauschstromdichte besitzt.

Wie Abb. 20 zeigt, ergeben Aufschlemmungen von CuS , PbS und ZnS ebenfalls reproduzierbare EMK-Werte auf der Eichgeraden. Trotz der äußerst geringen S^{2-} -Aktivität werden stabile Potentialwerte schon nach wenigen Minuten angezeigt. Bei diesen Messungen über definierte S^{2-} -Aktivitäten ist Vorsorge zu treffen, daß das dem Gleichgewicht:



entsprechende, freigesetzte Sulfid-Anion nicht durch sekundäre Reaktionen, wie:



oder:



abgefangen wird. Dies kann bei Sulfidspuren leicht geschehen. Bei den vorliegenden Messungen wurde daher der pH-Wert der Meßlösungen in diesen Fällen mit KOH auf > 13 gehalten und der Sauerstoff durch Ascorbinsäurezusatz und Stickstoffspülung entfernt.

Beim Wechsel der Meßlösungen müssen stets frische und saubere Bechergläser verwendet werden. Spuren ($\sim 10^{-7}$ Mol) eines leichter löslichen Silberniederschlags können sonst die Potentialeinstellung des schwerer löslichen verhindern. Auch die Elektrodenkette muß mit Zellstoff abgerieben und die Ag_2S -Oberfläche mit Al_2O_3 -Pulver frisch poliert werden.

Die rasche Potentialeinstellung bei relativ kleinen Konzentrationen an freien Silberionen verdeutlicht die Abb. 21. Sie zeigt eine Eichkurve für Jodid aufgenommen mit dem System: Ag_2S -Elektrode + AgJ - Kristall. Bei dieser Meßanordnung befand sich der 1 mg-Kristall stets am Boden eines 100 ml Becherglases. Eine Berührung des AgJ -Kristalls mit der Ag_2S -Oberfläche war ausgeschlossen.

Wie Tabelle 3 und Abb. 22 zeigen, läßt sich eine Ag_2S -Membranelektrode über die entsprechenden Löslichkeitsgleichgewichte mit PbS zu einer Blei-sensitiven und $\text{PbS} + \text{PbSO}_4$ zu einer Sulfatsensitiven Elektrode umfunktionieren. Aber auch das direkte Mitpressen der betreffenden Niederschläge bei der Membranherstellung führt zum gleichen Ergebnis. In allen Fällen, wo der Sulfidschwefel im potentialbestimmenden Löslichkeitsgleichgewicht erscheint, stören natürlich Oxidationsmittel, die ihn aufoxidieren.

Bei der Messung von verdünnten Silberionenlösungen spricht die Ag_2S -Membranelektrode im Gegensatz zu einer Ag -Metallelektrode nach einer einmaligen Konditionierung (Potential um 150 [mV] positiver) kaum auf Oxidationsmittel an. Die Tabelle 4 verdeutlicht diese Unempfindlichkeit. Diese Eigenschaft dürfte mit für den großen Bereich einer Nernst-gemäßen Anzeige verantwortlich sein.

Ag_2S - Elektrode + AgJ

variable KJ Konzentration

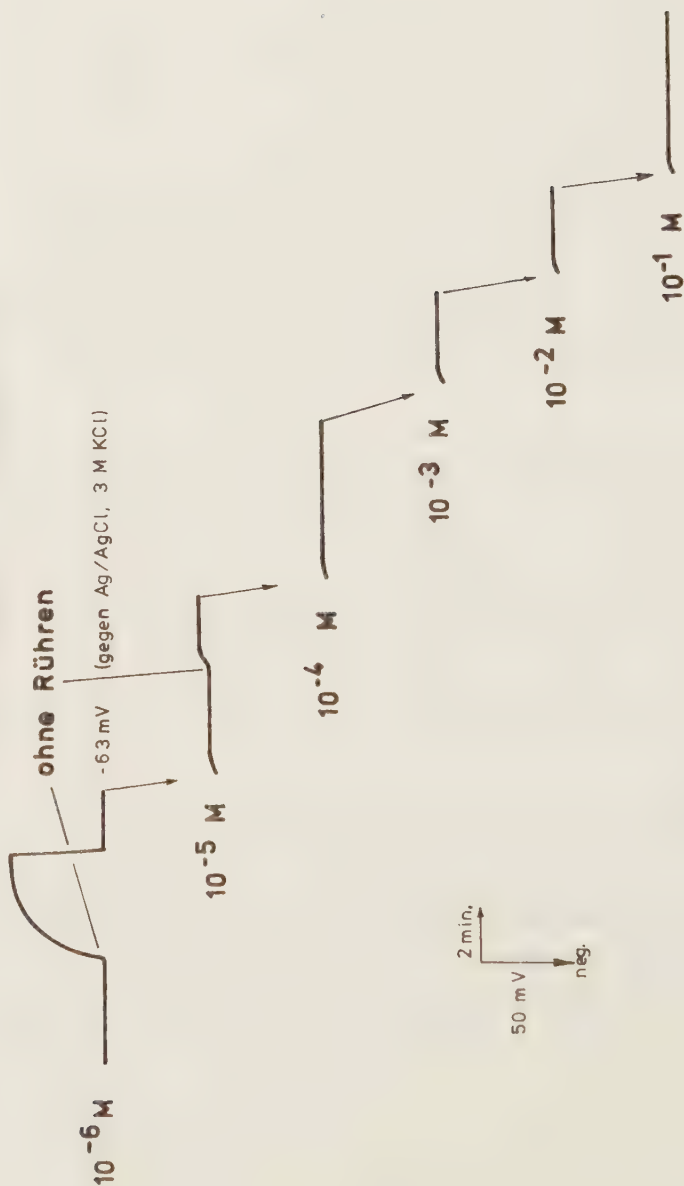


Abb.: 21 Potential - Zeit - Verhalten der Ag_2S - Elektrode bei kleinen Ag^+ - Konzentrationen

Tabelle 3:

Die Ag_2S -Elektrode als Pb^{2+} - und SO_4^{2-} -Sensor gemessen gegen
 Ag/AgCl (3 M KCl , 10% KNO_3)

Meßlösung [M]	Pb-Elektrode mit Innenlösung (Eigenbau)	Ag_2S - "solid-state" (Eigenbau) + PbS -Sus- pension	Ag_2S "solid-state" (Eigenbau) + PbS -Suspension + PbSO_4 - "
	S [mV] [mV/Dek]	S [mV] [mV/Dek]	S [mV] [mV/Dek]
$10^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$	+166,4	+55,7	
10^{-2} "	+136,0 30,4	+29,5 26,2	
10^{-3} "	+104,1 31,9	+ 2,3 27,2	
10^{-4} "	+ 79,2 24,9	-20,0 22,3	
10^{-6} NiSO_4			+26,3
10^{-5} "			+20,2 6,1
10^{-4} "			+ 9,8 10,4
10^{-3} "			-18,2 28,0
10^{-2} "			-38,3 10,1
10^{-1} "			-43,8 5,5

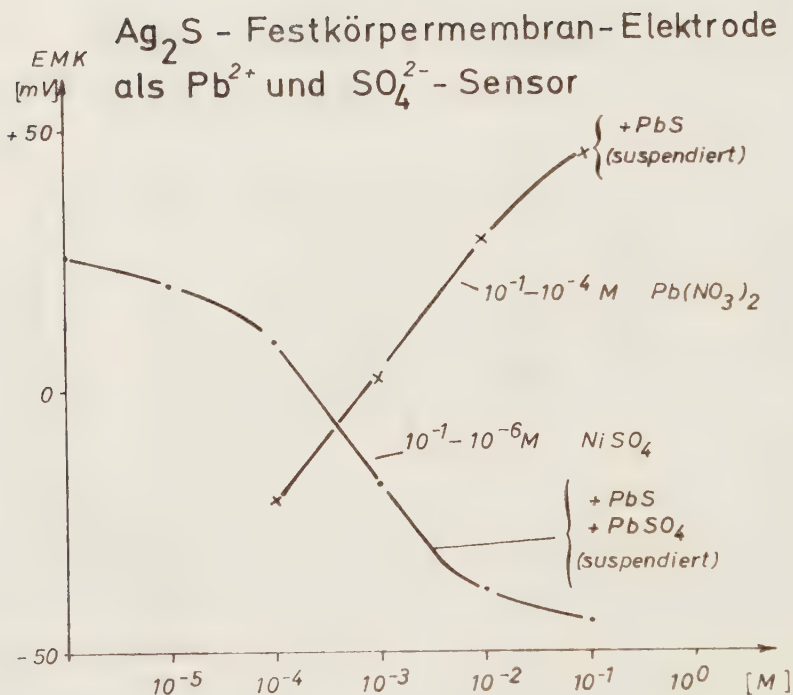


Abb.: 22 EMK - log c - Diagramm

Durch eine Aufschlemmung mit leichter löslichen Metallsulfiden (z. B. PbS, CuS, CdS) lassen sich mit der "solid-state"-Ag₂S-Elektrode über das Lösungsgleichgewicht (R9) auch andere Metalle zur Anzeige bringen (Elektrode 3. Art).

Fügt man zu dieser Aufschlemmung eine weitere schwerlösliche Verbindung dieses Metallkations mit einem größeren Löslichkeitsprodukt als die Sulfidverbindung, so zeigt die Ag₂S-Elektrode die entsprechende Anionenaktivität an (Elektrode 4. Art).

Tabelle 4:

Einfluß eines Oxidationsmittels auf das Potential von Ag - und Ag_2S -
Elektroden (gemessen gegen Ag/AgCl)

vorher: reine AgNO_3 -Lösung;

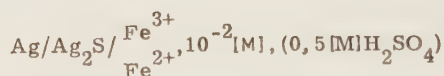
nachher: zusätzlich 10^{-3} [M] an KMnO_4

[M] AgNO_3	Ag - Elektrode		Ag_2S -Elektrode		Pt - Elektrode	
	vor	nach	vor	nach	vor	nach
	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]	[mV]
10^{-1}	513	570	525	674	650	850
10^{-2}	476	530	626	624	630	870
10^{-3}	416	480	576	575	625	840
10^{-4}	358	400	503	504	640	820
10^{-5}	300	340	456	455	645	800

Die einmalige Positivierung der Ruhe-EMK bei der Ag_2S -Elektrode beim erstmaligen Kontakt mit einem Oxidationsmittel erfolgt deswegen, weil durch diese Behandlung elementarer Schwefel auf der Elektrodenoberfläche erzeugt wird. Dadurch ändert sich die thermodynamische Aktivität des Silbers im Ag_2S von $a_{\text{Ag}} = 1$ für den Fall eines Gleichgewichts mit Silber zu $a_{\text{Ag}} \approx 10^{-2}$ für den Fall eines Gleichgewichts mit elementarem Schwefel [58]. Nach Koebel [64] kann die maximale EMK-Änderung hierbei +203[mV] betragen.

Für die Unempfindlichkeit der Ag_2S -Elektrode gegenüber Oxidationsmitteln (Reduktionsmittel stören indirekt, indem sie Ag^+ zum Metall reduzieren und die Ag_2S -Membran in kurzer Zeit eine reine Elektronenleitung zeigt) muß man die Halbleitereigenschaften der Ag_2S -Phase verantwortlich machen. Nach Gerischer [65-67] findet man an der Phasengrenze: Halbleiter/Elektrolyt für Redox-Systeme kleinere Austauschstromdichten als an Metallen.

Am System:



findet Koebel [44] nur eine Austauschstromdichte $i_0 \approx 10 [\mu\text{A}/\text{cm}^2]$ gegenüber $5 [\text{mA}/\text{cm}^2]$, die Gerischer [68] für den gleichen Elektrolyten an Platin findet.

Als Erklärung für den großen Aktivitätsbereich kann man eine Mitbeteiligung der S^{2-} -Ionen an der Potentialeinstellung vermuten. Dies würde die schnellen Potentialeinstellzeiten bei konzentrierten Sulfidionenlösungen verständlich machen.

Neuere Raster-Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Ag_2S -Oberfläche nach potentiometrischen Messungen zeigen je nach Meßionenkonzentration erhebliche Ätzungserscheinungen [69]. Als Mechanismus für die Potentialeinstellung bei extrem kleinen

Ag^+ und S^{2-} -Konzentrationen (z. B. CuS-Kristall in der Meßlösung) könnte man also auch ein unterschiedliches Lösen von Ag^+ und S^{2-} aus dem Ag_2S -Gitter in der angrenzenden Elektrolytlösung postulieren.

5.4 Bestimmung des Leitungsverhaltens von $\alpha - \text{Ag}_2\text{S}$

Diese Untersuchung soll sicherstellen, daß die Eigenschaften der nach Abschnitt 5.1 hergestellten Ag_2S -Membran mit anderen, in der Literatur beschriebenen, übereinstimmen. Jaenicke et al. [70] untersuchten elektrolytisch erzeugte Ag_2S -Schichten mit stationären Methoden und Impulsmethoden und fanden bei stationären Methoden ca. 30-fach geringere Leitfähigkeiten als bei den Impulsmethoden. Nach diesen Autoren rührt die Widerstandserhöhung bei stationär angelegter Spannung vom unterschiedlichen Leitungsverhalten des gemischten Leiters Ag_2S her. Demnach sollte man bei stationären Messungen nur die Ionenleitung χ_i erfassen, während der Einschaltvorgang die Summe von Ionen- und Elektronenleitung $\chi_i + \chi_e$ ergibt. Gemäß der Nomenklatur von Kapitel 4.3.2 kann man bei galvanostatischen Einschaltvorgängen aus der sich stationär ($t \rightarrow \infty$) einstellenden Spannung $V_{(t \rightarrow \infty)}$ den reinen Ionenwiderstand der Ag_2S -Membran ($R_{M,i}$) berechnen:

$$V_{(t \rightarrow \infty)} = i \cdot R_{M,i} = \frac{i \cdot d}{\chi_i} \quad (53)$$

Mit: d Dicke der Membran in [cm]

Unter stationärer Spannung ist hier die sich oszillographisch stationär einstellende Spannung verstanden. Bei Meßzeiten $> 5[\text{s}]$

würde nach Abschnitt 4.3.2 die Konzentrationspolarisation miteffaßt. Die Spannung V bei $t = 0$ entspricht nach dieser Auffassung dem Gesamtwiderstand ($R_{M, \text{tot}}$):

$$V(t = 0) = i \cdot R_{M, \text{tot}} = \frac{i \cdot d}{\chi_i + \chi_e} \quad (54)$$

Die Gesamtleitfähigkeit soll dabei ohmsches Verhalten zeigen, während die Ionenleitung nur dann eine lineare Strom /Spannungscharakteristik zeigt, wenn der ionische Fehlordnungsgrad x° groß gegenüber der Elektronenkonzentration (Stöchiometrieabweichung) ist [44] .

Die meßtechnische Problematik dieser Auffassung liegt darin, daß es schwierig ist festzustellen, wann der elektronische Leitungsanteil abgeklungen ist und wann die Diffusionspolarisation in der Membran oder im Elektrolyten beginnt. Zu diesem Zweck wurden einige Übersichtsmessungen mit der "solid-state"- Ag_2S -Elektrode durchgeführt (vergl. Abb. 23). Dabei wurde der galvanostatische Einschaltvorgang mit einem relativ langsam ansprechenden (ca. 1[s] Vollausschlag) Potentiometerschreiber (Philips PM 8100) aufgezeichnet. Bemerkenswert im Hinblick auf das Ziel der Untersuchungen (Abschätzung der Austauschstromdichte) ist die Tatsache, daß die Gesamtleitfähigkeit im Rahmen der gegebenen Meßgenauigkeit nicht von der Ag^+ -Ionenkonzentration der angrenzenden Lösung abhängt. Dies deutet darauf hin, daß der Durchtrittswiderstand an der Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Lösung}$ um Größenordnungen kleiner als der Membranwiderstand ist.

Zur genaueren Analyse des Spannungsverlaufs bei der $10^{-4}[\text{M}]$ AgNO_3 -Lösung wurde der Kurvenabschnitt A aus Abb. 23 in Abb. 24 noch einmal in einer $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit dargestellt. Die resultierende Gerade läßt nach den Ausführungen des Abschnitts 4.3.3

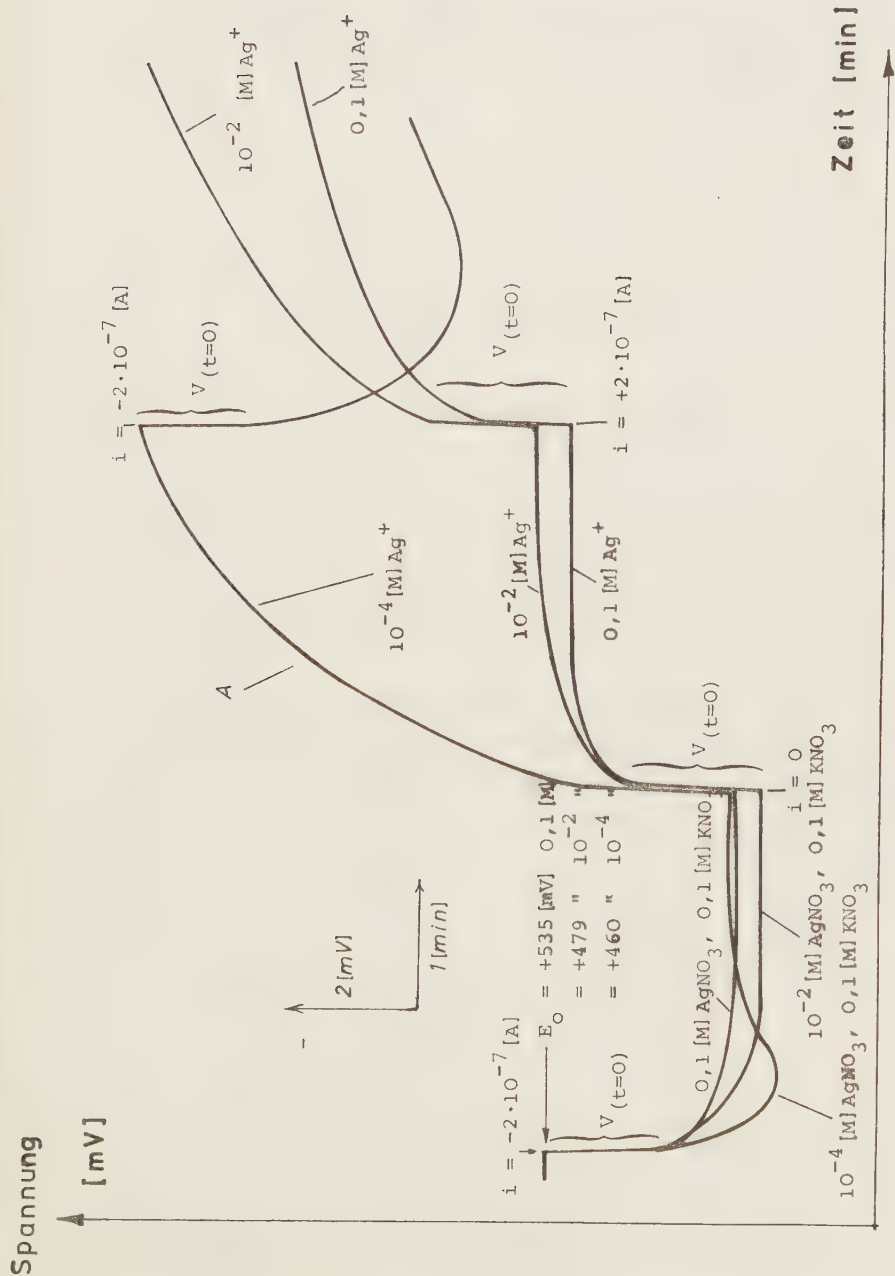


Abb.: 23 Galvanostatische Einschaltvorgänge an einer "solid-state" Ag_2S -Elektrode

auf eine reine Diffusionskontrolle schließen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich mit Gleichung (49) für die Silberionen ein Diffusionskoeffizient von:

$$D = \left[\frac{-2RTi}{\pi^{1/2} z^2 F^2 c_o \frac{d\eta}{d\sqrt{t}}} \right]^2 \quad (55)$$

$$= \left[\frac{2 \cdot 8,31 \cdot 296 \cdot 2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^3}{1,8 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-4} \cdot 0,28 \cdot 5 \cdot 10^{-4}} \right]^2$$

$$\approx 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^2/\text{s]}$$

Dieser Wert, der mit anderen Literatur-Werten von Silberionen Diffusionskoeffizienten in wässrigen Lösungen ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ [cm}^2/\text{s]}$) gut übereinstimmt und die Tatsache, daß für den $V_{(t \rightarrow \infty)}$ -Wert eine Rühr- und Konzentrationsabhängigkeit herrscht, spricht eindeutig für eine Konzentrationspolarisation auf der Elektrolytseite. Diese Analyse zeigt weiterhin, daß man zumindest bei der Ag_2S -Membran die Konzentrationspolarisation innerhalb der Membran gegenüber der der Lösung vernachlässigen kann.

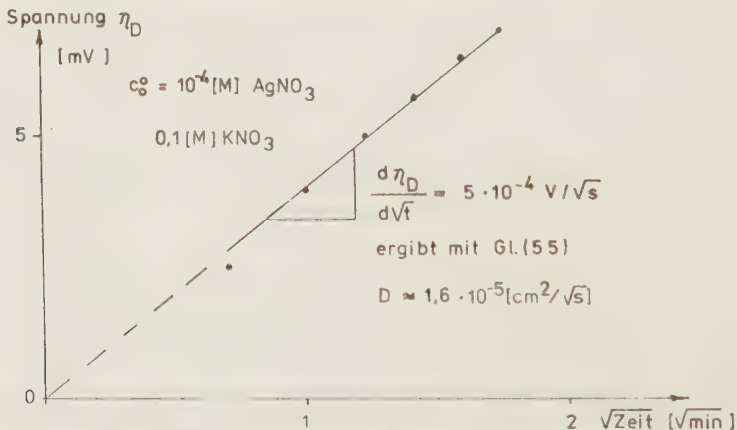


Abb.: 24 $\sqrt{t}$ - Darstellung des Kurvenabschnitts A (Abb.23)

Die Tabelle 5 faßt einige mittels der eben beschriebenen Anordnung gemessene Gesamtleitfähigkeiten der Ag_2S -Membran zusammen. Man erkennt, daß bei dieser relativ langen Polarisationsdauer die Gesamtleitfähigkeit etwas von der Art und Dauer des fließenden Stromes abhängt. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß während eines längeren Stromflusses durch die Zelle $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}^+/\text{AgCl}(\text{KCl})/\text{Ag}$ die stöchiometrische Zusammensetzung der Ag_2S -Phase verändert wird. Dies hat aber nach den Ausführungen von Rickert [58] eine Änderung des elektronischen Leitungsanteils zur Folge.

Nach der Abschätzung des Abschnitts 4.3.2 sollten die Meßzeiten bei einer $0,1 [\text{M}]\text{Ag}^+$ -Lösung unter 5[s] bleiben um die Konzentrationspolarisation unter 1[mV] zu halten, bei einer $10^{-4} [\text{M}]\text{Ag}^+$ -Lösung sogar unter 0,1 [ms].

Um Änderungen der stöchiometrischen Zusammensetzung durch zu langen einseitigen Stromfluß zu vermeiden, wurden im Folgenden nur symmetrische Rechteckstromimpulse ($\pm \mu\text{A}$) kurzer Dauer angewandt.

Die Abb. 25 - 27 zeigen oszillographisch registrierte Spannungs-Zeit-Kurven an Ag_2S -Membranen mit und ohne Silberkontakt bei variablen Stromstärken und Frequenzen.

Die Tabellen 6 und 7 fassen die nach Gleichung (53) und (54) ausgewerteten Resultate zusammen.

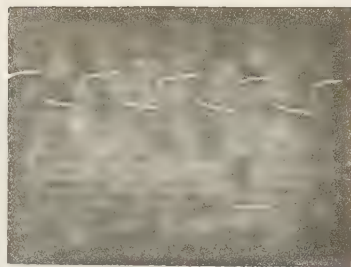
Tabelle 5:

Gesamtleitfähigkeiten von Ag_2S in Kontakt mit Silbermetall gemessen nach der Methode von Abb. 23

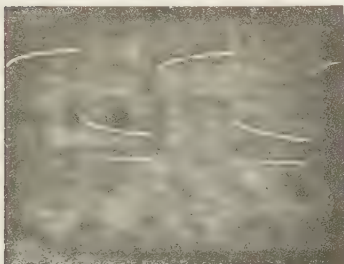
Stromstärke [μA]			Gesamtleitfähigkeit χ_{tot} $\cdot 10^{-4} [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$	Elektrolyt [M] AgNO_3
Beginn	Dauer	Ende		
+0,2	13[s]	-0,2	1,3	0,1
-0,2	30 "	+0,2	1,2	"
+0,2	4[min]	-0,2	1,8	"
+0,2	"	-0,2	1,6	10^{-2}
+0,2	"	-0,2	1,6	" (Rühren)
-0,2	"	+0,2	1,5	0,1
-0,2	"	+0,2	1,4	10^{-2}
-0,2	"	+0,2	1,3	" (Rühren)
+0,2	2[min]	0	1,9	0,1
0	"	+0,2	1,7	"
+0,2	3[min]	0	2,0	"
0	"	+0,2	1,8	"
+0,2	"	0	2,1	"
0	"	-0,2	1,8	"
-0,2	"	0	1,7	"



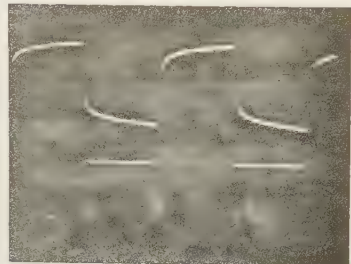
a) $i = \pm 1 [\mu A]$
t-Achse: 0,2 [ms] /Teilung
V-Achse: 10 [mV]/Teilung



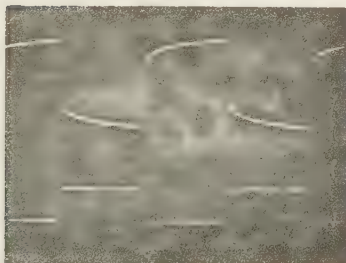
b) $i = \pm 2 [\mu A]$
sonst wie a)



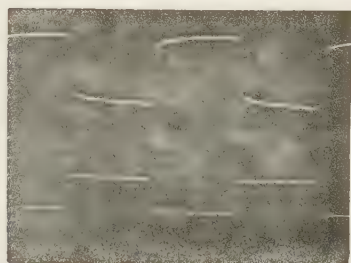
c) $i = \pm 5 [\mu A]$
t-Achse: 0,1 [ms] /Teilung
V-Achse: wie a)



d) $i = \pm 10 [\mu A]$
wie c)
20 [mV]/Teilung



e) $i = \pm 50 [\mu A]$
t-Achse: wie c)
V-Achse: 100 [mV]/Teilung



f) $i = \pm 500 [\mu A]$
wie c)
1 [V]/Teilung

Abb.: 25 Oszillographisch registrierte Spannungs/Zeit-Kurven an einer "solid-state" Ag_2S -Elektrode bei unterschiedlichen Stromstärken

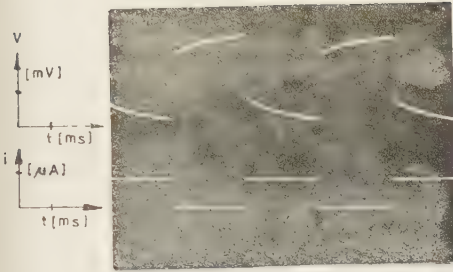
Elektrolyt: 0,08 [M] $AgNO_3$, 0,2 [M] KNO_3
Frequenz: 2 [kHz]

Tabelle 6: Leitungsverhalten von Ag_2S in Kontakt mit Silbermetall
bei unterschiedlicher Strombelastung.

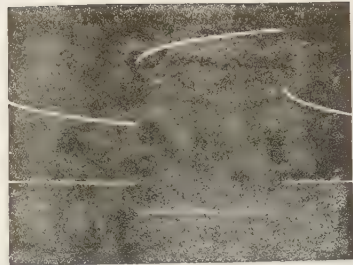
Bedingungen: siehe Abb. 25

2 kHz Rechteckstrom [$\pm \mu\text{A}$]	Leitfähigkeiten			ionische Überführungs- zahl $t_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_{\text{tot}}}$
	gesamt	ionisch	elektronisch	
	κ_{tot}	κ_i	κ_e	
	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]	
1	7,2	5,2	2,0	0,72
2	7,8	5,2	2,6	0,67
5	7,6	5,6	2,0	0,74
10	7,8	5,6	2,2	0,72
50	8,0	5,4	2,6	0,68
500 ⁺⁾	12,8	7,0	5,8	0,55

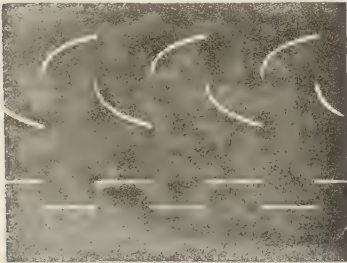
⁺⁾ : Bei $\pm 500 \mu\text{A}$ beträgt der Spannungsabfall über der Ag_2S -Membran 1,16 (V_{t→}) bzw. 2,16[V](V_{t→∞}). Da Ag_2S ab ca. 0,2[V] zersetzt wird, kommt diesen Werten keine große Bedeutung zu. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 10\%$) ergibt sich aus Tabelle 9 ein ohmsches Verhalten für $R_{M,\text{tot}}$ und $R_{M,i}$. Dies beweist, daß bei den nach Abschnitt 5.1 hergestellten Ag_2S -Membranen der ionische Fehlordnungsgrad x° groß gegenüber der Elektronenkonzentration ist.



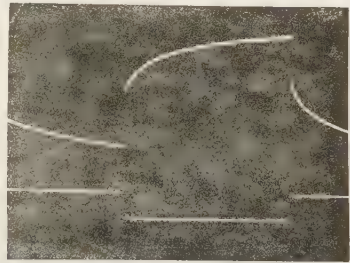
a) 500 [Hz]
t-Achse: 0,5 [ms] /Teilung
V-Achse 10 [mV]/Teilung



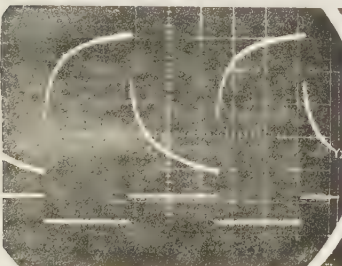
b) 250 [Hz]
sonst wie a)



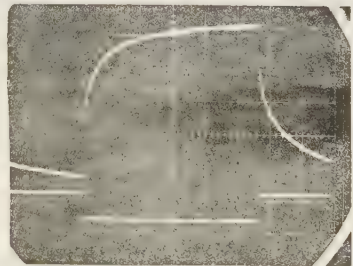
c) 150 [Hz]
t-Achse: 2 [ms] /Teilung
V-Achse: wie a)



d) 50 [Hz]
sonst wie c)



e) 20 [Hz]
t-Achse: 10 [ms] /Teilung
V-Achse: wie a)

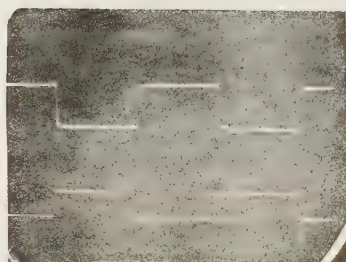
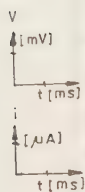


f) 10 [Hz]
sonst wie e)

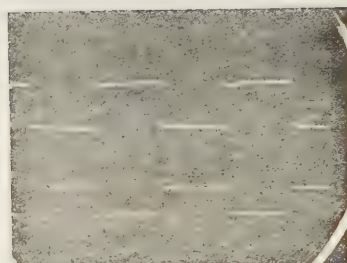
Abb.: 26 Oszillographisch registrierte Spannungs / Zeit-Kurven an einer "solid-state" Ag_2S -Elektrode bei unterschiedlichen Frequenzen

Elektrolyt: 0,08 [M] AgNO_3 , 0,2 [M] KNO_3

Galvanostatisch geregelter Rechteckstrom $i : \pm 4 [\mu\text{A}]$



a) 2 [kHz]
t-Achse: 0,1 [ms] /Teilung
V-Achse: 10 mV/Teilung



b) 150 [Hz]
1 [ms] /Teilung
wie a)



c) 20 [Hz]
t-Achse: 10 [ms] /Teilung
V-Achse: wie a)



d) 10 [Hz]
sonst wie c)

Abb.: 27 Oszillographisch registrierte Spannungs/Zeit-Kurven an einer $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ -Elektrode mit Elektrolytableitung bei unterschiedlichen Frequenzen

Elektrolyt: 0,08 [M] AgNO_3 , 0,2 [M] KNO_3
Galvanostatisch geregelter Rechteckstrom $i : \pm 4 [\mu\text{A}]$

Tabelle 7:

Frequenzabhängigkeit des Leitungsverhaltens von $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$

Abb. 26 und 27.

Frequenz [Hz]	Leitfähigkeit			ionische Überführungs- zahl $t_i = \frac{\chi_i}{\chi_{\text{tot}}}$
	gesamt	ionisch	elektronisch	
	χ_{tot}	χ_i	χ_e	
	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	$\cdot 10^{-4}$ [$\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$]	

Ag_2S in Kontakt mit Silbermetall

2k	7,6	5,6	2,0	0,74
500	6,2	4,4	1,8	0,71
250	6,8	3,8	3,0	0,56
150	6,8	3,8	3,0	0,56
50	6,8	3,2	3,6	0,47
20	6,8	2,6	4,2	0,38
10	6,8	2,2	4,6	0,32

$\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ ohne Ag-Kontakt

2k	0,32	0,32	0,01	1,00
150	0,32	0,28	0,04	0,88
20	0,32	0,22	0,10	0,69
10	0,32	0,22	0,10	0,69
5	0,32	0,22	0,10	0,69

Die Abb. 27 und die Tabelle 7. zeigen auch für die nach der weiter oben erläuterten Vorschrift hergestellten $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ -Membran ein gemischtes Leitungsverhalten mit Leitfähigkeiten, die mit denen in der Literatur [44] beschriebenen übereinstimmen.

Die Frequenzabhängigkeit der ionischen Überföhrungszahl bei der "solid-state"- Ag_2S -Elektrode deutet darauf hin, daß an der Phasengrenze $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ eine Phasengrenz-Polarisation bezüglich des Ag^+ -Übertritts stattfindet.

5.5 Galvanostatische Einschaltmessungen an einer Ag-Metallelektrode

Eine genaue Analyse des Spannungs-Zeit-Verhaltens aus Abb. 26 f (10 [Hz]) gemäß den Kriterien von Abschnitt 4.3.3 ($\sqrt{t}$ -Abhängigkeit) konnte keine Diffusionskontrolle feststellen.

Dann sollten für den langsamen Spannungsanstieg gemäß Abb. 13 R-C-Glieder verantwortlich sein. In diesem Fall gilt Gleichung (35) und man sollte einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Spannung und Zeit erhalten.

Um dies zu überprüfen wurde in Abb. 28 die Spannung logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen. Man kann zwei Geraden durch die Meßpunkte legen. Die Gerade, die man bei kürzeren Meßzeiten erhält, entspricht der Änderung des Leitungsmechanismus ($< 20[\text{ms}]$), die bei längeren entspricht größeren Phasengrenzkapazitäten. Um die Zuordnung zu klären sowie die Phasengrenzpolarisation an der $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Kontaktstelle abzuschätzen, wurden auch noch Untersuchungen an reinen Ag-Metallelektroden durchgeführt.

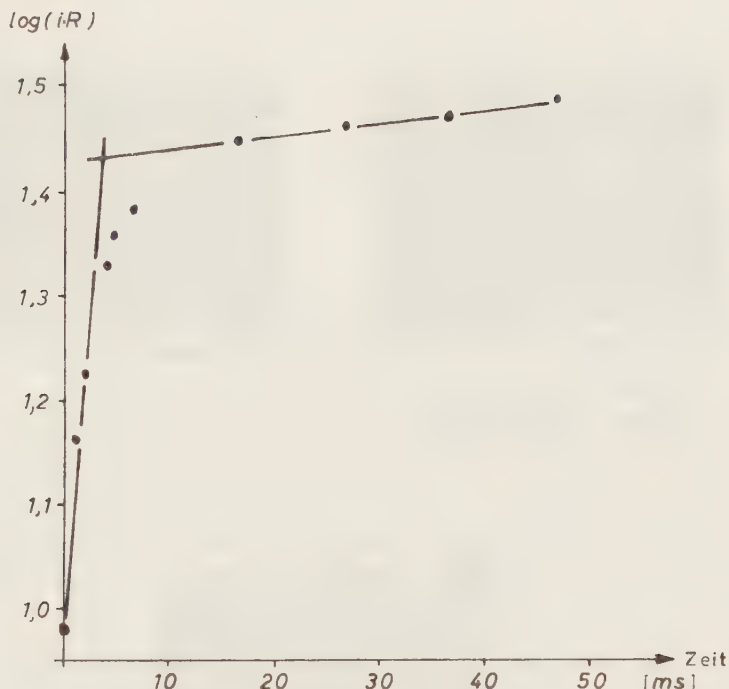
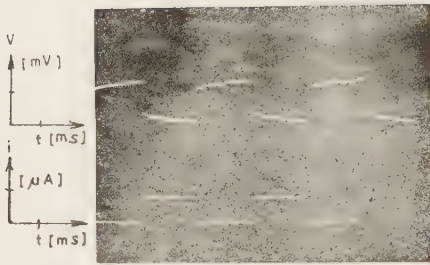


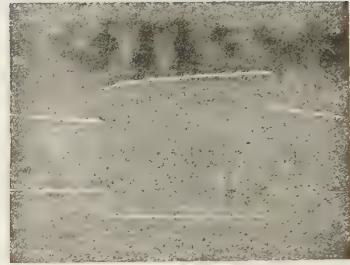
Abb.: 28 $\log(i \cdot R)$ - Zeit - Diagramm nach Abb. 26 f

Der Spannungs-/Zeit-Verlauf an einer "solid-state"- Ag_2S -Elektrode bei 10 [Hz] kann nicht mit Gl. 35 beschrieben werden. Das $\log V$ - Zeit - Diagramm zeigt zwei lineare Bereiche. Es wird angenommen, daß bei kürzeren Meßzeiten die Änderung des Leistungsverhaltens, bei längeren die Phasengrenzkapazitäten dominierend wirken.

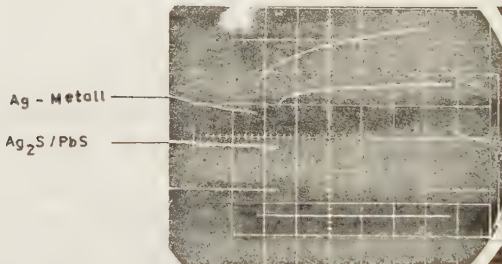
Abb. 29 zeigt die Frequenzabhängigkeit der Phasengrenzpolarisation an einer reinen Ag-Metallelektrode (29 c zum Vergleich auch noch mit einer $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ -Elektrode mit beidseitiger Lösungskontaktierung). Durch Extrapolation von Kurve 29 c kann man mit Hilfe der Gleichungen (37), (38) und (40) den Polarisationswiderstand R sowie die Kapazität C der Metallelektrode bestimmen. Im vorliegenden Fall erhält man für die Phasengrenze Ag-Metall/ AgNO_3 -



a) 150 [Hz]
t-Achse: 2 [ms] /Teilung
V-Achse: 10 [mV]/Teilung



b) 50 [Hz]
sonst wie a)



c) 5 [Hz]
t-Achse: 20 [ms] /Teilung
V-Achse: wie a)
zum Vergleich: unterer V - t -Verlauf einer
Ag₂S/PbS-Elektrode mit $\pm 4 [\mu A]$

Abb.: 29 Oszillographisch registrierte Spannungs/Zeit-Kurven an einer Ag-Metall-Elektrode bei unterschiedlichen Frequenzen

Elektrolyt: 0,08 [M]AgNO₃, 0,2 [M]KNO₃

Galvanostatisch geregelter Rechteckstrom i : $\pm 40 [\mu A]$

Lösung:

$$R \approx 30 \text{ [Ohm} \cdot \text{cm}^2 \text{]}$$

$$C \approx 2000 \text{ [}\mu\text{F/cm}^2 \text{]}$$

Nach Gerischer [71] hat man es hier mit einer Elektroden-Pseudokapazität, hervorgerufen durch Adatome, zu tun. Obwohl bei den vorliegenden Messungen keine besonderen Reinigungsoperationen angewandt wurden, stimmen die gefundenen Werte gut mit den in der Literatur angegebenen überein [44] .

Aus dem Polarisationswiderstand R_p der reinen Ag-Metallelektrode, der gemäß dem Schema von Abschnitt 4.1 sowie Abb. 9 noch die Kristallisationsüberspannung beinhaltet, läßt sich gemäß:

$$i_o' = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{25,7 \cdot 10^{-3}}{30} \approx 10^{-3} \text{ [A/cm}^2 \text{]} \quad (56)$$

eine scheinbare Austauschstromdichte berechnen. Dieser Wert ist bedeutend kleiner als der von Gerischer und Tischer im gleichen Elektrolyten [72] mit Hilfe der galvanostatischen Doppelimpulsmethode gemessene von ca. $4 \text{ [A/cm}^2 \text{]}$. Dies liegt daran, daß die Doppelimpulsmethode von Gerischer wesentlich geeigneter zur Bestimmung der Durchtrittspolarisation ist als die vorliegende Methode mit Rechteckströmen niedriger Frequenz, die die Kristallisationsüberspannung miterfaßt.

Budewski et al. [73, 74] fanden bei der Ag-Metallelektrode ebenfalls beachtliche Kristallisationsüberspannungen. Nach diesen Autoren kann man bei Überspannungen $< 7 \text{ [mV]}$ eine Ag/AgNO_3^- Lösung-Grenzfläche als ideal polarisierbar ($R_p > 2000 \text{ [Ohm} \cdot \text{cm}^2 \text{]}$) ansehen. Erst wenn die Überspannung 10 [mV] übersteigt, wird die

Phasengrenze für Ag^+ -Ionen durchlässiger. Dies könnte neben variablen Adionen-Konzentrationen die schlechte Reproduzierbarkeit des Gleichgewichtspotentials einer Ag-Metallelektrode in verdünnten Ag^+ -Lösungen erklären.

Die obigen Ergebnisse für die Phasengrenzpolarisation an einer Ag/Ag^+ -Lösungs-Grenzfläche deuten auf eine große Durchtrittshemmung für Ag^+ -Ionen an der Phasengrenze $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ hin, wie es auch in Tabelle 7 zum Ausdruck kommt und von Rickert [58] bestätigt wird.

Gleichzeitig zeigt Abb. 29 c, daß bei der $\text{Ag}_2\text{S}/\text{PbS}$ -Elektrode mit beidseitigem Kontakt mit AgNO_3 -Lösung im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Phasengrenzpolarisation feststellbar ist. Die Austauschstromdichte am Ag_2S liegt demnach um Größenordnungen über der beim Ag-Metall.

Um dies genauer zu formulieren, mußte die Standardaustauschstromdichte an einer Ag-Elektrode unter bei potentiometrischen Messungen üblichen Reinheitskriterien bestimmt werden. Gleichzeitig sollte vergleichsweise eine "solid-state"- Ag_2S -Membranelektrode der gleichen Methodik unterworfen werden um aus den Resultaten auf die Anwendbarkeit derselben schließen zu können.

5.6 Quasistationäre Strom /Spannungs -Kurven an Ag- und Ag₂S-Elektroden

Trotz der in Abschnitt 4.4 erläuterten Problematik bei der Anwendung von Beziehungen, die für Metallelektroden abgeleitet wurden, auf Mischphasen, wurde auch für eine "solid-state" Ag₂S-Membran-elektrode eine Analyse über unkorrigierte (Vernachlässigung der Goyschicht) Tafelgeraden durchgeführt. Dabei wurde die in Abschnitt 4.3.4 erwähnte Pulsmeßtechnik angewandt. Diese Technik hält die Meßelektrode immer auf ihrem Ausgangszustand (Gleichgewichtszustand) und verhindert so chemische Veränderungen durch längeren einseitigen Stromfluß.

Die Abb. 30 - 39 zeigen einige Ergebnisse dieser Impuls-Technik. Bei der Silbermetallelektrode ergibt sich sowohl mit der Methode kleiner Überspannungen wie auch aus den Tafelgeraden eine Standardaustauschstromdichte ($1\text{M}[\text{AgNO}_3]$) von:

$$i_0^o \approx 1,0 [\text{A}/\text{cm}^2]$$

Nach Abb. 32 beträgt der Transferkoeffizient in diesem Fall:

$$\alpha = 0,73.$$

Diese Ergebnisse zeigen, daß durch die angewandte potentiostatische Pulsmethode zumindest ein Teil der bei den galvanostatischen Einschaltmessungen dominierenden Kristallisationsüberspannung ausgeschaltet werden kann. Der Faktor 24 bezüglich der Standardaustauschstromdichte an einer Silberelektrode zwischen den vorliegenden Messungen und denen von Gerischer und Tischer [72] kann auf eine Oberflächenblockierung durch Verunreinigung

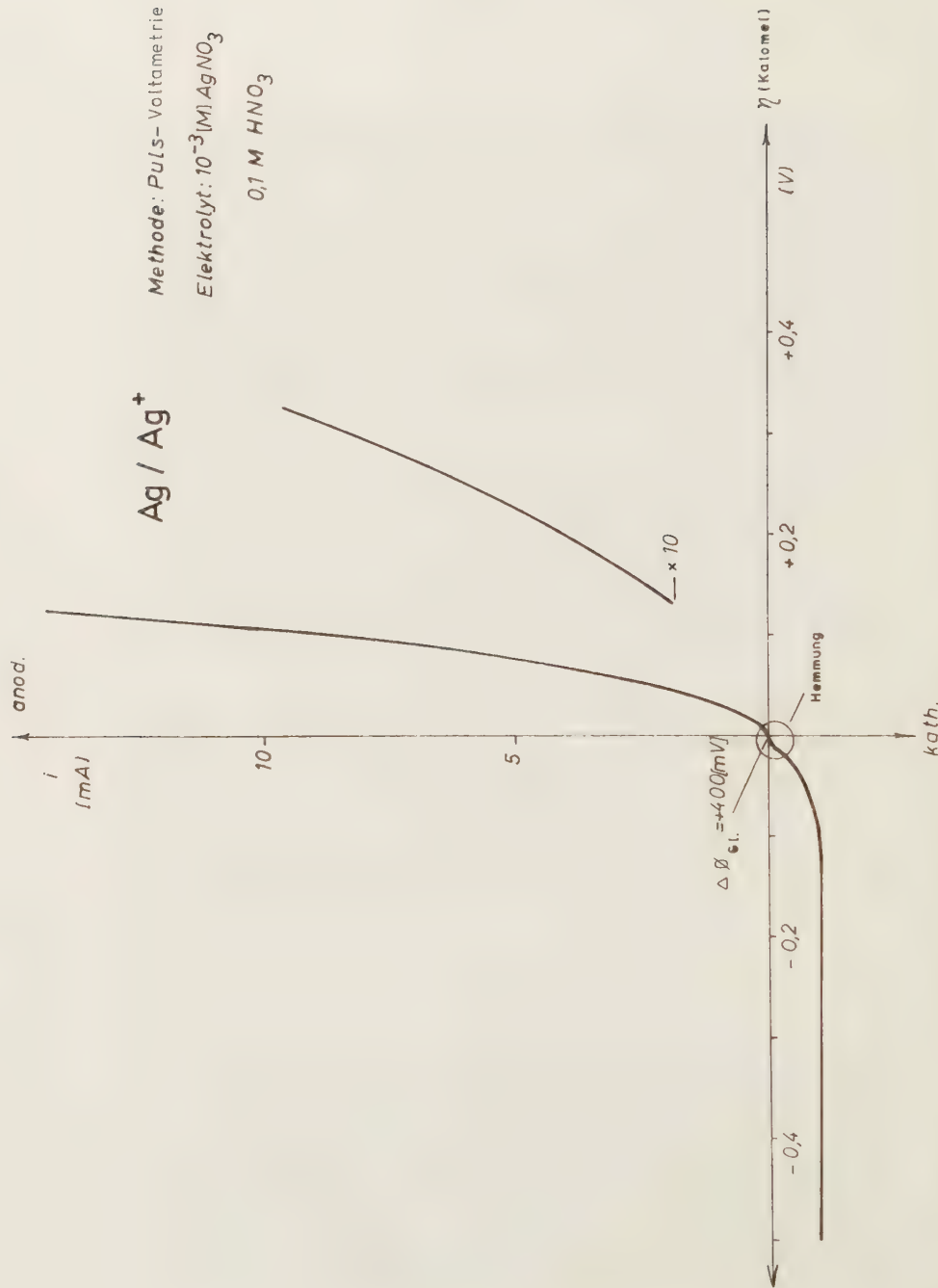


Abb.: 30 Strom/Spannungs - Kurve an einer Ag - Metallelektrode

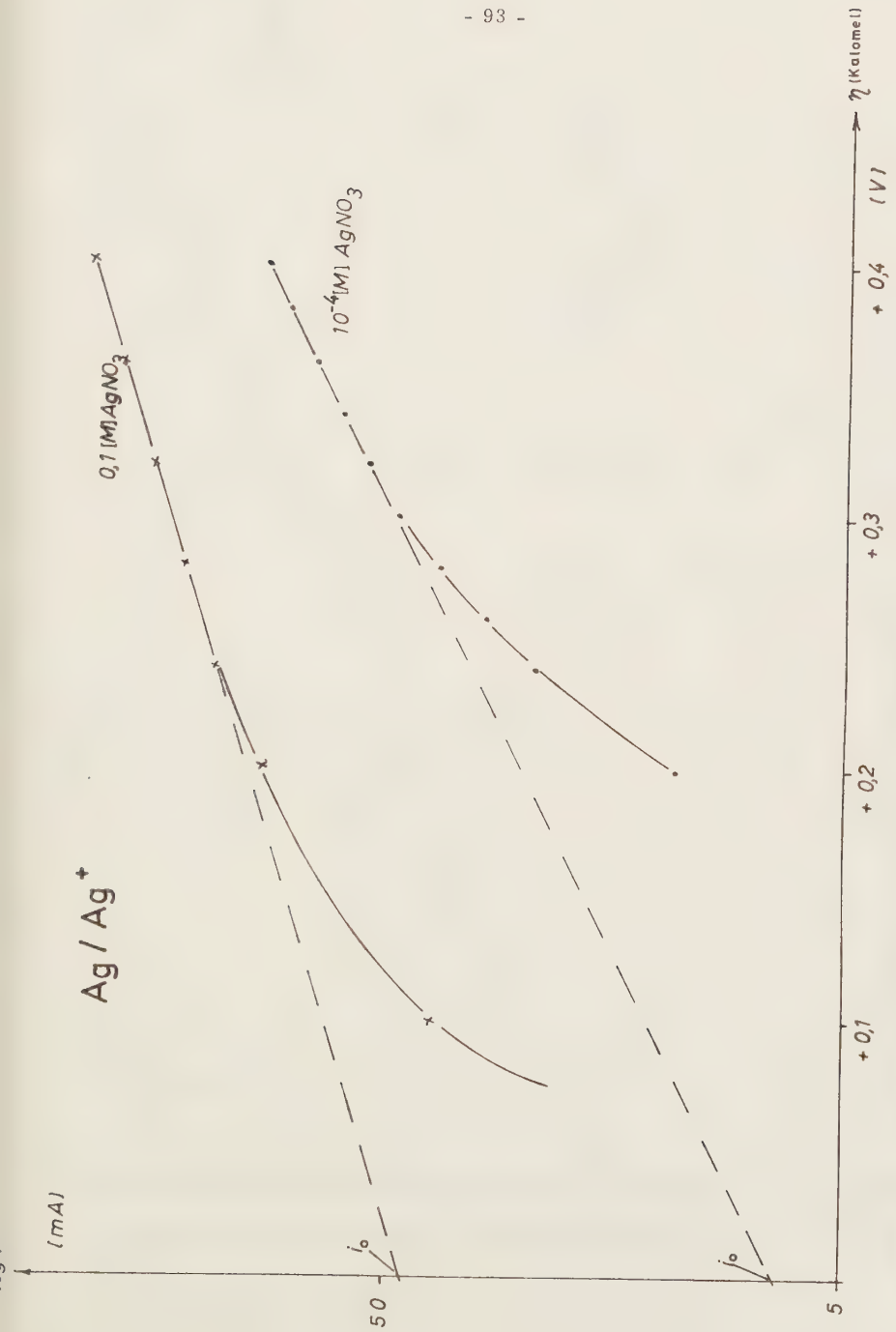


Abb.: 31 Tafelgeraden, gemessen an Ag-Metall mit der Methode von Abb. 30

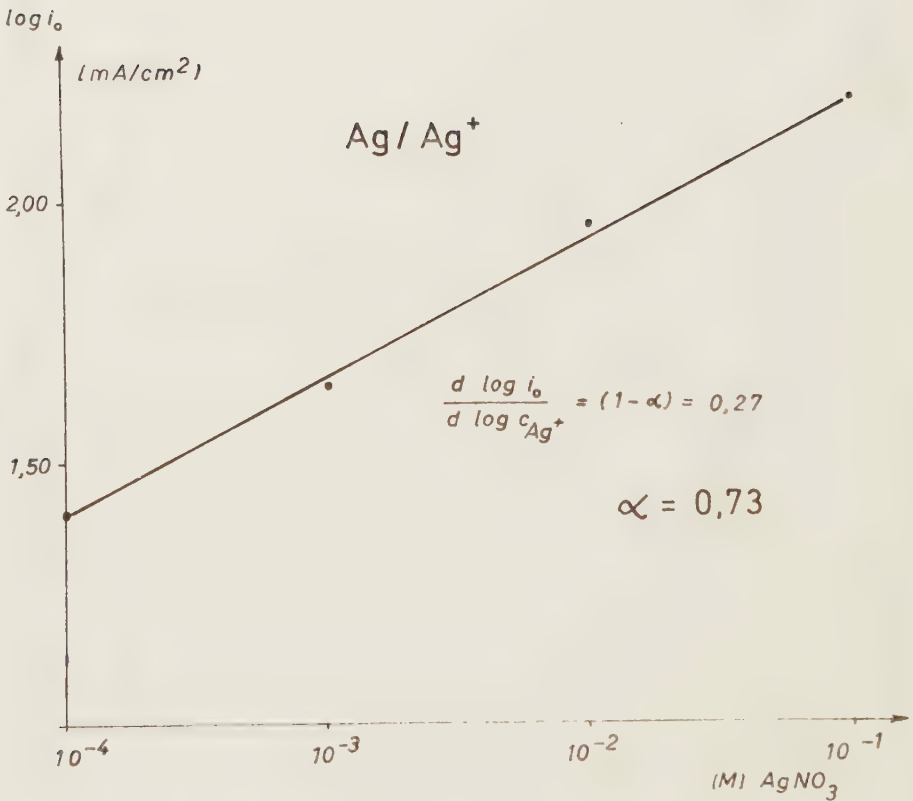
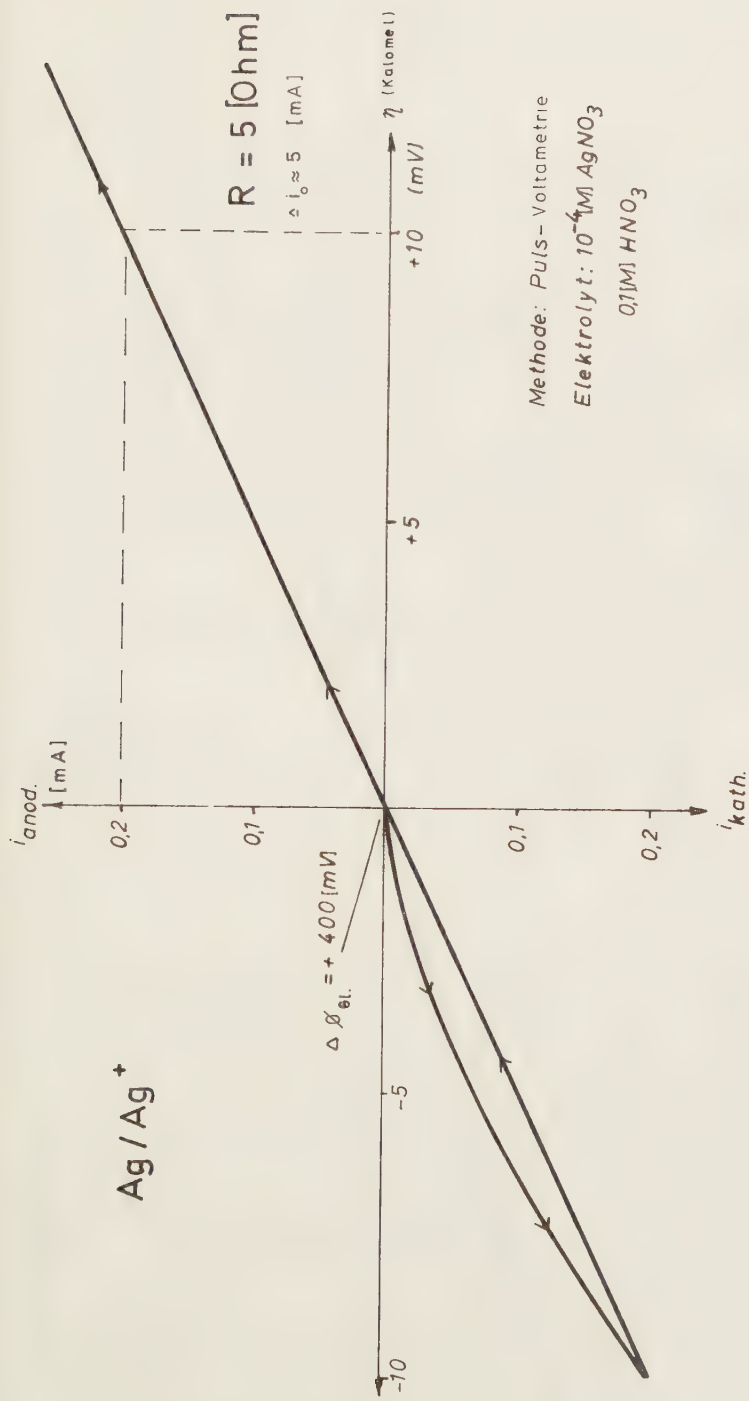


Abb.: 32 $\log i_0 / \log c$ - Diagramm von einer Ag-Elektrode zur Ermittlung des Transferkoeffizienten α

Es wurde die Puls-Methode von Abb. 30 angewandt. Leitelektrolyt war 0,1 [M] HNO_3 .



Methode: Puls-Voltammetrie
 Elektrolyt: 10^{-4} M AgNO_3
 0,1 M HNO₃

Abb.: 33 Strom/Spannungs - Charakteristik einer Ag-Metallelektrode bei kleinen Überspannungen (Gl. 22)

gen zurückgeführt werden. Bei den vorliegenden Messungen wurden keine besonderen Vorkehrungen hinsichtlich der Reinheit der Elektrodenoberfläche und der Lösungen getroffen.

Die Abb. 34 - 36 zeigen zum Vergleich Strom /Spannungs-Kurven an der $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Membranelektrode bei Kontakt mit AgNO_3 bzw. K_2S -Lösung. Der exponentielle Stromverlauf weist darauf hin, daß hier neben dem rein ohmschen Membranwiderstand (lineare Strom /Spannungs-Charakteristik) eine Phasengrenzpolarisation vorliegt. Nach Abb. 37 erhält man bei der Ag_2S -Elektrode im Bereich kleiner Überspannungen ($\eta < 200\text{mV}$) sogar Tafelgeraden. Wegen der in Abschnitt 4.4 erläuterten Problematik ergibt die Extrapolation hier nur eine scheinbare Austauschstromdichte i'_0 . Eine Analyse der Konzentrationsabhängigkeit der scheinbaren Austauschstromdichten an der Ag_2S -Elektrode gemäß:

$$(1 - \alpha') = \frac{d \log i'_0}{d \log c_{\text{Ag}^+}} \quad (57)$$

ergibt nach Abb. 38 einen scheinbaren Transferkoeffizienten $\alpha' \approx 0,95$. Dieser Befund zeigt, daß es die $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Phasengrenze ist, an der eine dem ohmschen Membranwiderstand vergleichbare Phasengrenzpolarisation auftritt.

Die Abnahme der scheinbaren Austauschstromdichte an der $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ -Phasengrenze bei Kontakt mit der $0,1\text{M}$ K_2S -Lösung (Abb. 36) rührt daher, weil in diesem Medium nach den Leitfähigkeitsmessungen von Tubandt und Reinhold [59] die Silberionenkonzentration in der Ag_2S -Phase vermindert wird.

Die unterschiedlichen scheinbaren Austauschstromdichten bei kathodischen und anodischen Überspannungen deuten auf einen komplizier-

$\text{Ag} / \text{Ag}_2\text{S} / \text{Ag}^+$

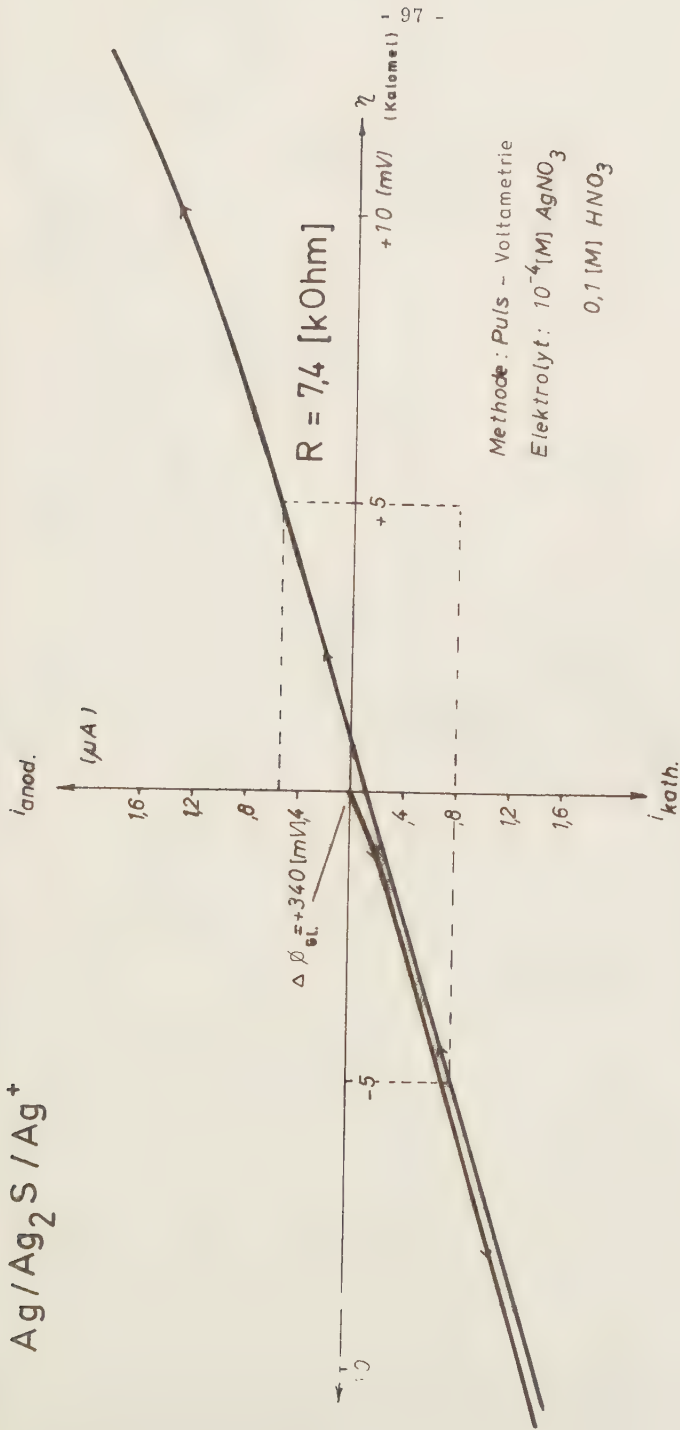


Abb.: 34 Strom/Spannungs-Charakteristik einer "solid-state" Ag_2S -Elektrode bei kleinen Überspannungen

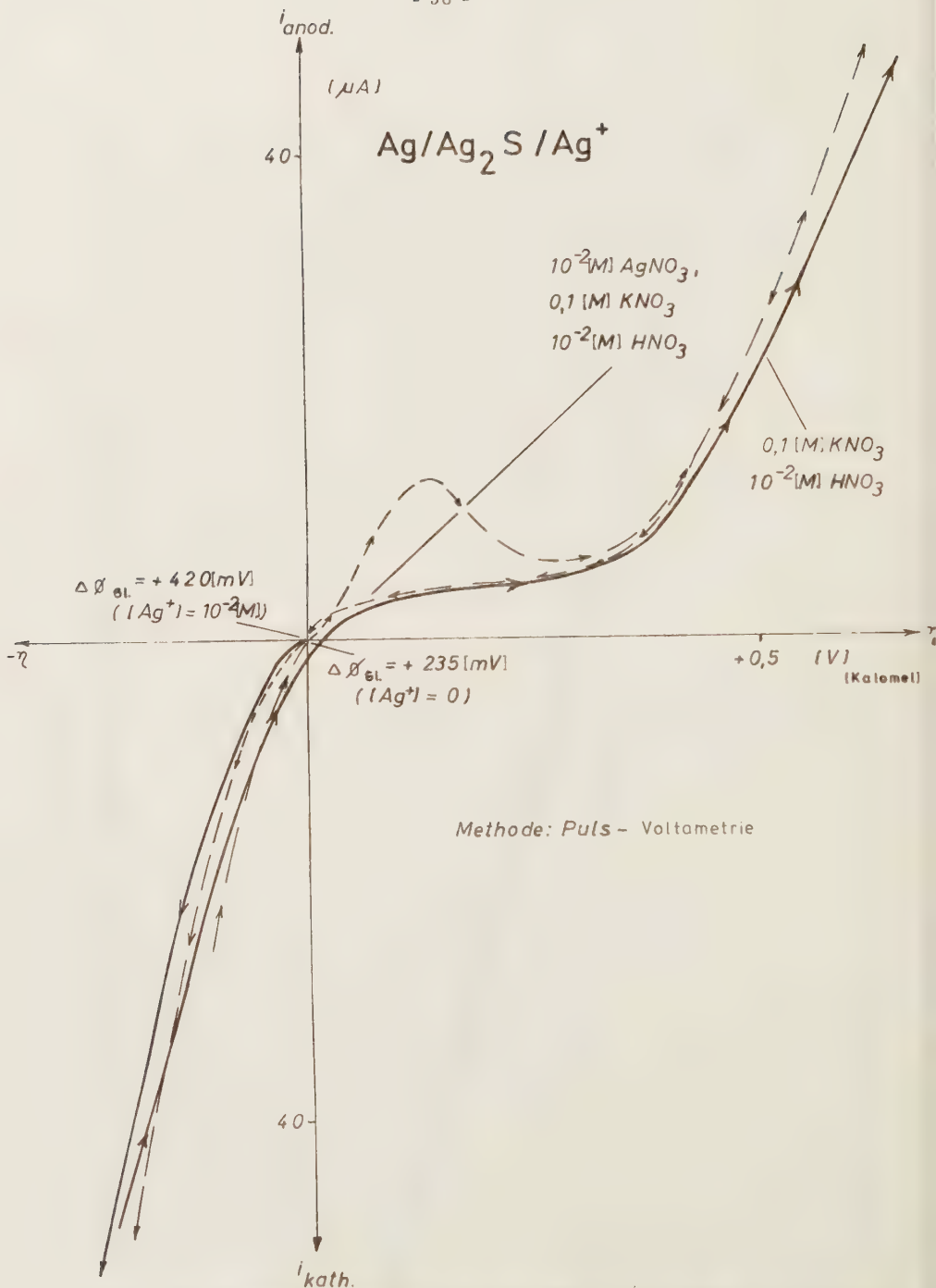


Abb.: 35 Strom/Spannungs-Kurven ("solid-state" Ag_2S -Elektrode) bei unterschiedlichen Ag^+ -Konzentrationen

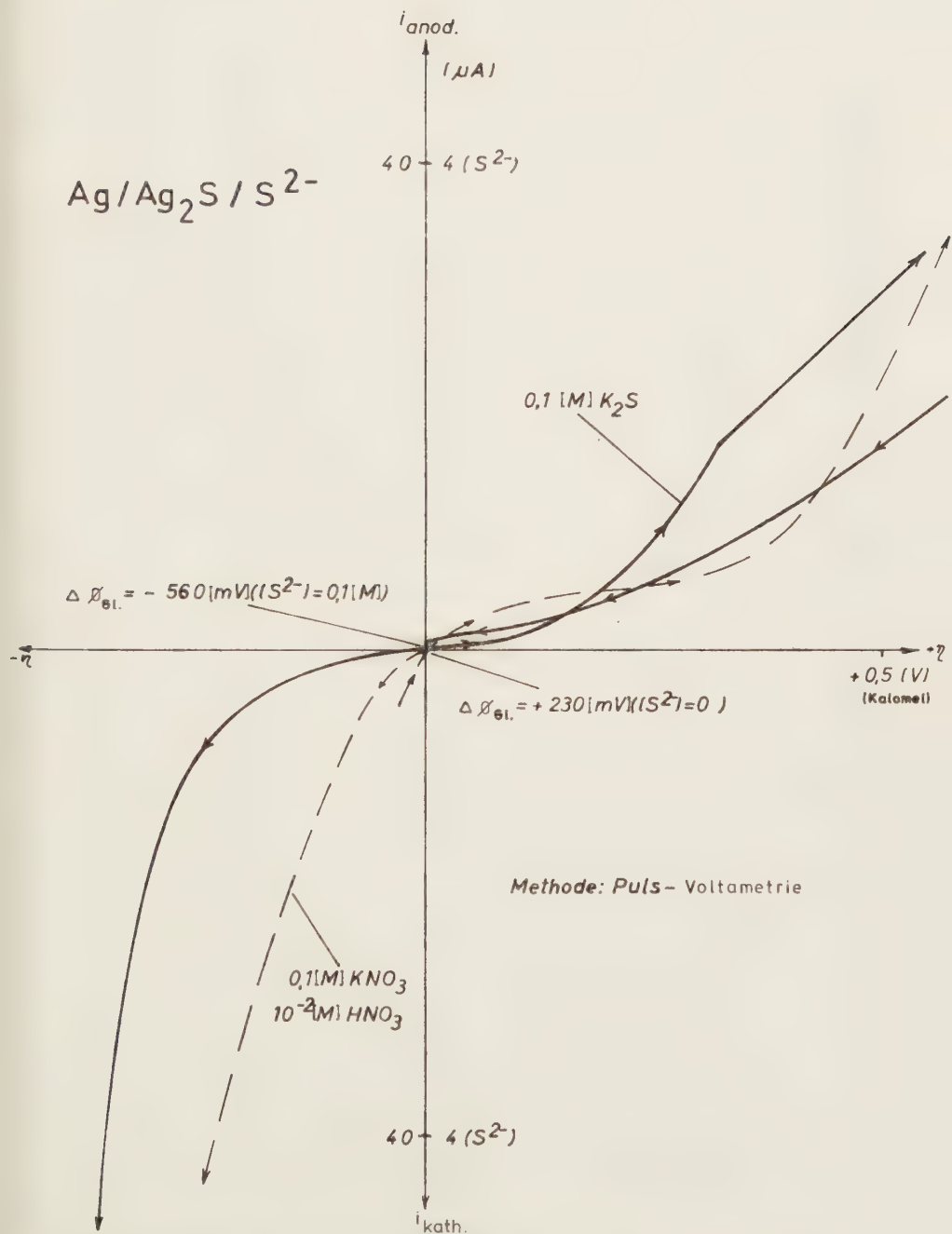


Abb.: 36 Strom/Spannungs-Kurven ("solid-state" Ag_2S -Elektrode)
bei unterschiedlichen S^{2-} -Konzentrationen

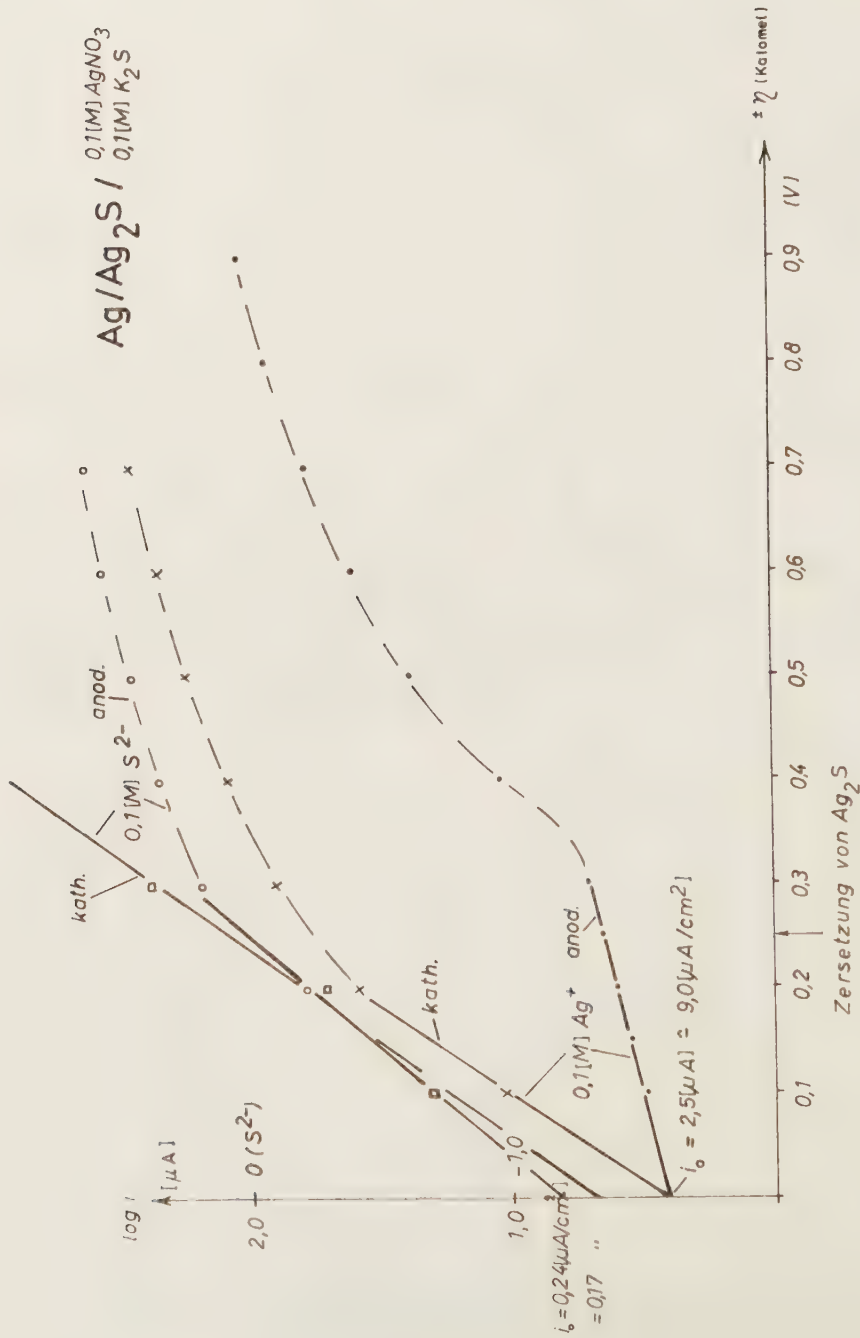


Abb.: 37 $\log i - \eta$ - Darstellung von Abb. 35 u. 36

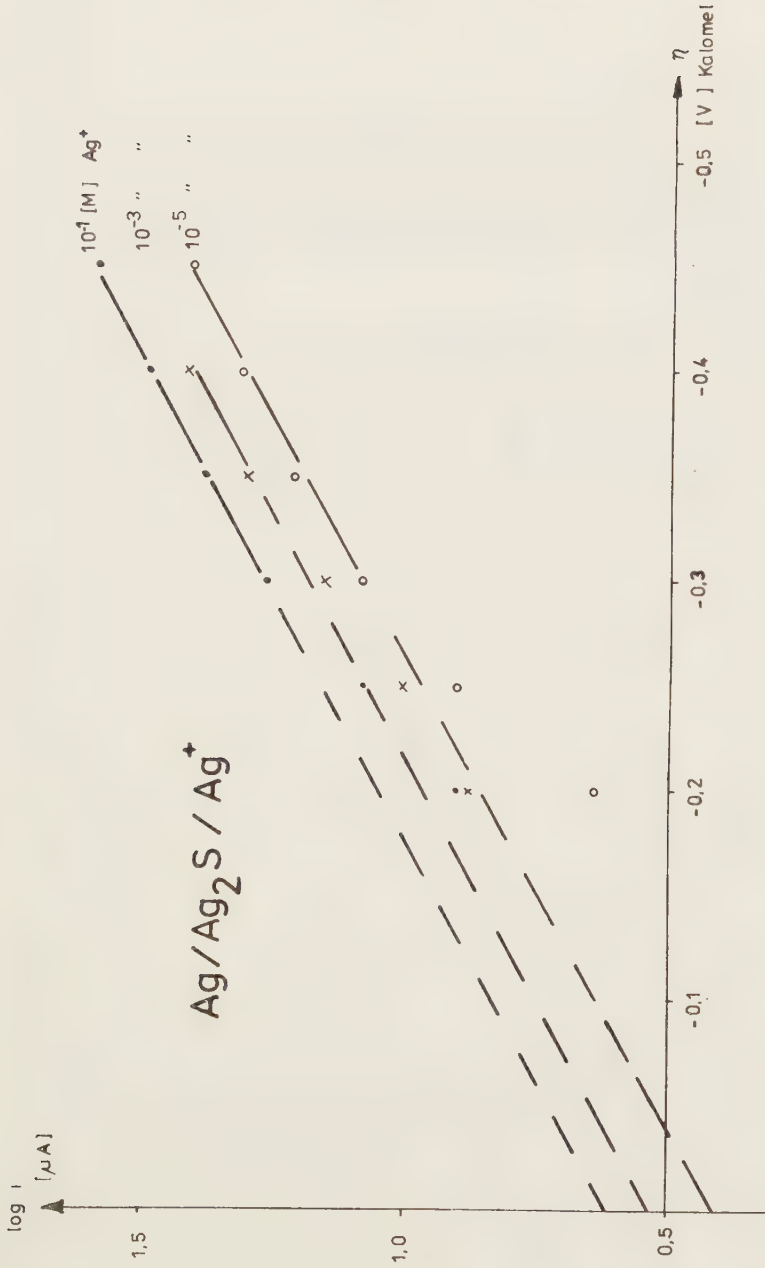
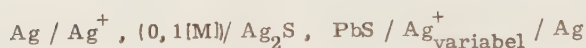


Abb.: 38 $\log i - \eta$ - Diagramm einer "solid-state" Ag_2S -Elektrode bei unterschiedlichen Ag^+ -Konzentrationen

ten Elektrodenmechanismus hin.

Eine Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristik der "solid-state" Ag_2S -Elektrode bei kleinen Überspannungen (lineare Näherung von Gleichung (21)) ergibt, wie Abb. 34 zeigt, einen Wert für den Gesamtwiderstand, der mit der Ionenleitfähigkeit der Membran übereinstimmt.

Bei der Auswertung der Strom /Spannungs-Kurven der "solid-state" Ag_2S -Elektrode muß man die rein ohmsche Widerstandspolarisation innerhalb der Membran von der Phasengrenzpolarisation am Festkörperkontakt $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ trennen. Zur Abschätzung der rein ohmschen Komponente wurden auch Strom/Spannungs-Kurven an Ag_2S -Membranen mit beidseitigem Elektrolytkontakt aufgenommen. Die Meßzelle war dabei wie folgt aufgebaut:



Die Spannung wurde hochohmig zwischen der linken Silbermetallelektrode und einer weiteren in der rechten Elektrolytlösung gemessen. Die Abb. 39 zeigt die so bei verschiedenen Ag^+ -Konzentrationen erhaltenen Strom/Spannungs-Kurven. Die lineare Charakteristik zeigt, daß im vorliegenden System alle Phasengrenzpolarisationen klein gegenüber der Widerstandspolarisation in der Membran sind.

Bemerkenswert an Abb. 39 ist, daß in $0,05\text{M}\text{AgNO}_3$ bzw. K_2S -Lösung identische Kurven erhalten werden. Dies, sowie die rasche Potentialeinstellung bei Sulfidlösungen (vergl. Abb. 20) legen eine Mitbeteiligung der Sulfidionen bei der Potentialeinstellung der Ag_2S -Elektrode nahe. Koebel [44] nimmt hierfür den Einbauschritt:



Meßzelle:

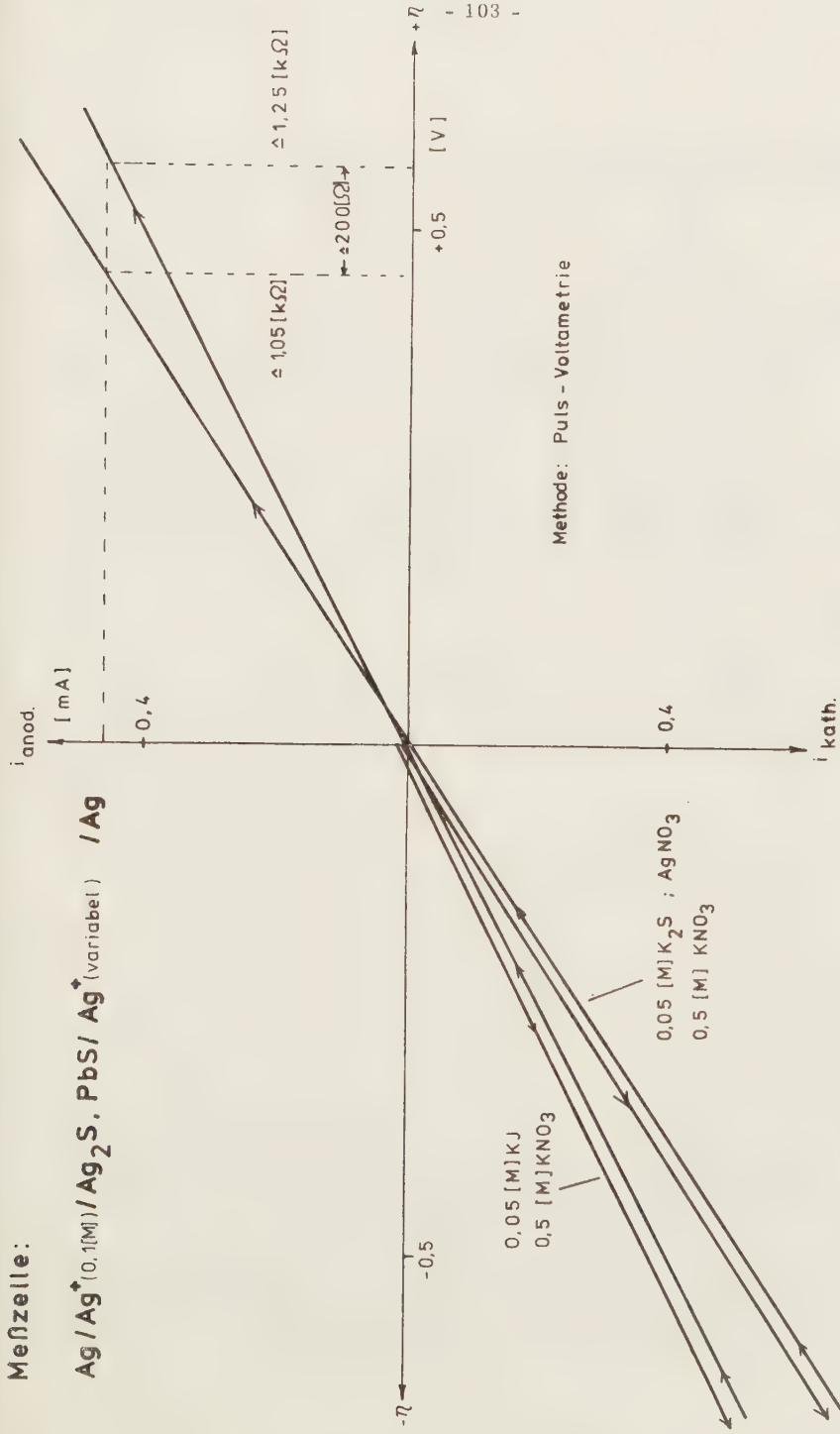


Abb.: 39 Strom/Spannungs - Kurven an einer $\text{Ag}_2\text{S} / \text{PbS}$ - Elektrode mit Elektrolyt - ableitung

an.

In 0,05[M]KJ-Lösung ergibt sich eine Widerstandserhöhung von

$$1,05[\text{kOhm}] \text{ auf } 1,25[\text{kOhm}]$$

In dieser Lösung sind aber gegenüber der 0,05[M]AgNO₃-Lösung rund 10^{-14} [Mol/l] weniger Silberionen anwesend. Wenn man die weiter oben für Ag-Metall gefundene Standardaustauschstromdichte $i_o^o \approx 1[\text{A}/\text{cm}^2]$ mit $\alpha = 0,73$ gemäß Gleichung (26) auf diese Konzentration umrechnet, erhält man unter Berücksichtigung der Elektrodenoberfläche der rechten Silbermetallelektrode eine Widerstandserhöhung an dieser Phasengrenze um ca. 200[Ohm].

Die in Abb. 39 zu sehende Widerstandserhöhung geht also gänzlich auf das Konto der rechten Silbermetallelektrode.

Dieser Befund weist ebenso eindeutig darauf hin, daß die Austauschstromdichte an der Phasengrenze Ag₂S über der an einer reinen Ag-Metallelektrode unter gleichen Bedingungen liegt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit (ca. 5%) kann man bei diesen Untersuchungen als unteren Faktor ca. 20 annehmen, um den die Austauschstromdichte an der Ag₂S/Ag⁺-Phasengrenze größer ist als bei dem System Ag/Ag⁺. Koebel [44] schätzt den Faktor sogar auf 10^4 . Der letzte Faktor beinhaltet aber die Kristallisationsüberspannung an der Metallelektrode, da nur die aus Mikropolarisationen ($\eta < 10[\text{mV}]$) resultierende scheinbare Austauschstromdichte gemäß Gleichung (23) zugrunde gelegt worden ist. Da die Gleichgewichtspotentialeinstellung aber mit unmeßbar kleinen Überspannungen verbunden ist, kann man bei der Ag-Metallelektrode bei potentiometrischen Messungen die durch die Kristallisationsüberspannung bedingte, kleinere Austauschstromdichte annehmen, so daß der Faktor 10^4 seine Berechtigung hat.

6. Untersuchungen an pNa-Glasmembran-Elektroden

Die Tabelle 8 und Abb. 40 zeigen potentiometrische Messungen an neuen pNa-Glasmembran-Elektroden. Alle Elektroden folgen bis zu $10^{-5} [\text{M}] \text{Na}^+$ -Ionenlösungen der Nernst-Gleichung.

Die Ansprechzeiten lagen bei den Elektroden der Firma Schott & Gen. im Sekundenbereich, bei der Elektrode der Firma Beckman im Millisekundenbereich. Das Selektivitätsverhältnis $K_{\text{Na-H}}$ war bei den Schott-Elektroden um den Faktor 6 günstiger als bei der Beckman-Elektrode. Die Nachweisgrenze, das ist der Punkt, wo die lineare EMK- $\log a_{\text{M}}$ Beziehung auf der Seite kleiner Aktivitäten endet, läßt sich unter sorgfältiger Ausschaltung von Meßionenverunreinigungen noch bis zu $10^{-8} [\text{M}] \text{Na}^+$ -Lösungen nach unten verschieben [75].

Abb. 41 zeigt galvanostatische Einschaltmessungen an der pNa-Einstabanordnung mit Thalamidableitungen (Schott Nr. 83266120). Eine Analyse des Spannungs-Zeit-Verhaltens unter Stromfluß läßt mindestens drei Bereiche erkennen:

- a) Reine Widerstandspolarisation, der ohmsche Widerstand der Glasmembran zeigt sich in einer sprunghaften Änderung der Meßkettenspannung unmittelbar nach dem Einschalten ($t \rightarrow 0$) des Stromes.
- b) Diffusionsbereich mit steigender Meßkettenspannung (Kurve A in Abb. 41)
- c) Diffusionsbereich mit fallender Meßkettenspannung (Kurve B in Abb. 41)

Es handelt sich offensichtlich um eine Überlagerung verschiedener Diffusions- bzw. Migrationsprozesse. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß bei den ionenselektiven Glasmembranen zwei komplizierter aufgebaute Phasengrenzflächen vorliegen. Bei einem Stromfluß durch die Membran finden an beiden Grenzflächen Diffusionsprozesse statt. Einheitliche Bedingungen kann man dann nur

Tabelle 8: Potentiometrische Messungen

pNa-Glasmembran-Elektroden

NaCl [M]	Einstabelektrode Thalamid/ Thalamid Schott Nr. 83266120	Steilheit [mV/Dek.]	Laborelektrode außen: Thalamid Schott Nr. 9601	Steilheit [mV/Dek.]	Mikroelektrode außen: Thalamid Beckman Nr. 39046	Steilheit [mV/Dek.]
10^{-5}	-205,8	55,0	+547,2	56,3	+652,5	59,9
10^{-4}	-150,8	64,6	+604,5	63,0	+712,4	67,8
10^{-3}	-86,2	55,2	+667,5	60,0	+780,2	52,0
10^{-2}	-31,0	56,2	+727,5	58,0	+832,2	58,0
10^{-1}	+25,2		+785,5		+890,2	

pNa - Glasmembran - Elektrode

Meßkette: (Pt) Hg, Tl / TlCl / NaCl (10⁻² [M]) / Glasmembran / ...

... NaCl (variabel) // KCl (3 [M]) / TlCl / Tl, Hg (Pt)

Thalamid^R

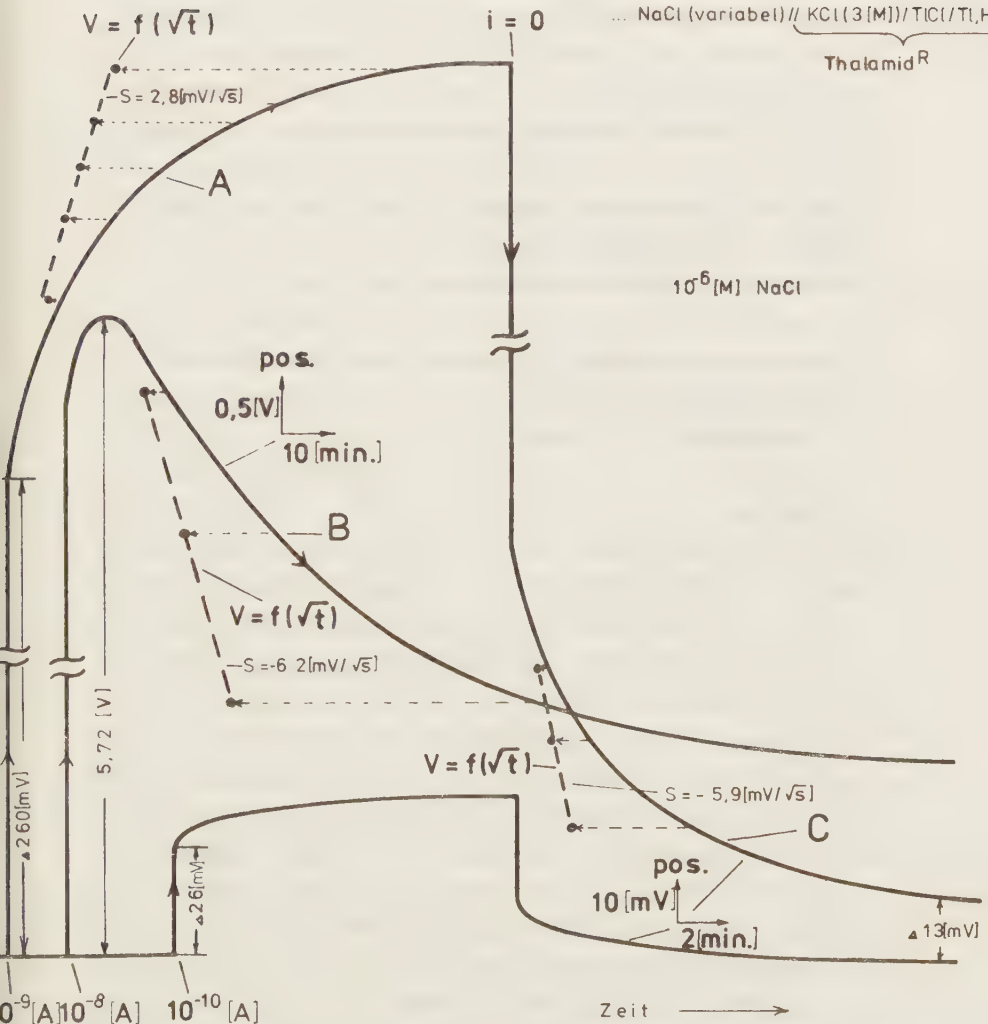


Abb.: 41 Galvanostatische Einschaltmessungen an einer pNa - Glasmembran - Elektrode

bei einem symmetrischen Aufbau (gleicher Elektrolyt auf beiden Seiten der Membran) erwarten.

Aus dem Spannungssprung beim Einschalten des Stromes $V_{(t \rightarrow 0)}$ ergibt sich mit Gleichung (36) ein Membranwiderstand von $R_M = 260 [M \Omega]$. Demgegenüber kann der Widerstand der verwendeten Bezugselektroden (Thalamid) sowie des Stromschlüssels von ca. $50 [k \Omega]$ vernachlässigt werden.

Die Abb. 41 zeigt ferner für alle Kurven eine ähnliche $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit. Eine Überschlagsrechnung, zunächst mit der Natriumionenkonzentration in der äußeren Lösung ($10^{-6} [M]$), ergibt mit Gleichung (55), angewandt auf Kurve C (bei abgeschalteten Strom), einen Diffusionskoeffizienten von $D \approx 5 \cdot 10^{-10} [cm^2/s]$.

Ein derartig kleiner Koeffizient läßt darauf schließen, daß die geschwindigkeitskontrollierenden Diffusionsvorgänge hier, anders als bei der Ag_2S -Membran, innerhalb der Membran erfolgen. Genauere Analysen scheitern an der Frage, ob die für die Grenzfläche:

Metallelektrode/Lösung abgeleiteten Beziehungen für eine Berücksichtigung der Diffusion im Elektrolyten auch hier Gültigkeit besitzen, bzw. welche Konzentration c_o^0 man für Berechnungen dann einsetzen muß. Im Abschnitt 5 wurde gezeigt, daß Gleichung (55) auch bei nichtmetallischen Elektroden (Ag_2S) vernünftige Resultate ergibt, wenn die Diffusionsvorgänge innerhalb der Elektrode im Verhältnis zu jenen im Elektrolyten vernachlässigt werden können. Wenn man nun umgekehrt die Glasmembran als festen Elektrolyten betrachtet in dem nur eine Ionensorte (schlecht) beweglich ist, und berücksichtigt, daß diese Ionensorte im angrenzenden Elektrolyten in hoher Konzentration vorliegt und einen um 5 - 10 Zehnerpotenzen größeren Diffusionskoeffizienten aufweist, so sollte man die wässrige Lösung als unerschöpfliches Reservoir für diffundierende Ionen auffassen und für Überschlagsrechnungen Gleichung (55) benutzen können.

Eisenman [76] hat mit Hilfe von radiogenem Kalium den Selbstdiffusionskoeffizienten von Kaliumionen in der Quellschicht von

pNa-Elektrodengläsern zu $D \approx 10^{-15} [\text{cm}^2/\text{s}]$ abgeschätzt. Nach den Messungen von Doremus [77] ist der Diffusionskoeffizient der Natriumionen in der Quellschicht um den Faktor 500 größer. Diesem Natriumionendiffusionskoeffizienten entspricht gemäß Gleichung (49) mit der Steigung der $V - \sqrt{t}$ -Geraden aus Abb. 41 eine Natriumionenkonzentration im Glas von $c_o^0 \approx 6 \cdot 10^{-6} [\text{M}/\text{cm}^3]$. Diesem Wert steht nach den Berechnungen von Eisenman [78] eine Austauscherkapazität des Glases für einwertige Ionen von ca. $8 \cdot 10^{-3} [\text{M}/\text{cm}^3]$ gegenüber.

Die Diskrepanz rührt daher, weil nicht alle Natriumionen im Glas gleich beweglich sind. Nach den vorliegenden Messungen nehmen nur ca. 0,1 % der im Glas vorhandenen austauschfähigen Natriumionen am Diffusionsprozeß teil. Zu dem gleichen Ergebnis kommt auch Buck [32] auf Grund theoretischer Betrachtungen. Danach diffundieren vorzugsweise nur Kationen auf Zwischengitterplätzen. Aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Gläsern ergibt sich eine Aktivierungsenergie von 15 - 30 kcal/mol [79] .

Die Abb. 42 zeigt den Einfluß der Natriumionenkonzentration in der Lösung auf die Diffusionsprozesse an den Phasengrenzen. Die Meßkettenspannung sinkt nach anfänglichem Anstieg bei längeren Elektrolysezeiten ab. Für die abfallenden Äste ergibt die $\sqrt{t}$ -Auftragung ebenfalls Geraden mit gleicher Steilheit. Nur bei sehr verdünnten Lösungen ($< 10^{-6} [\text{M}]$) oder kleineren Stromstärken fällt die Spannung erst später ab.

Als Erklärung für den kurzzeitigen Spannungsanstieg nach der Strom-einschaltung werden Konzentrationspolarisationen in der Quellschicht angenommen. Eine Erhöhung der Natriumionenaktivität in der inneren Quellschicht als Folge des Stromflusses und der langsameren Diffusion in der dahinterliegenden Schicht und eine Verminderung der Natriumionenaktivität in der äußeren Quellschicht, weil die durch den Stromfluß abgezogenen Natriumionen nicht so schnell ersetzt werden können, hat nach Gleichung (4)

Spannung

[+mV]

pNa - Glasmembran - Elektrode

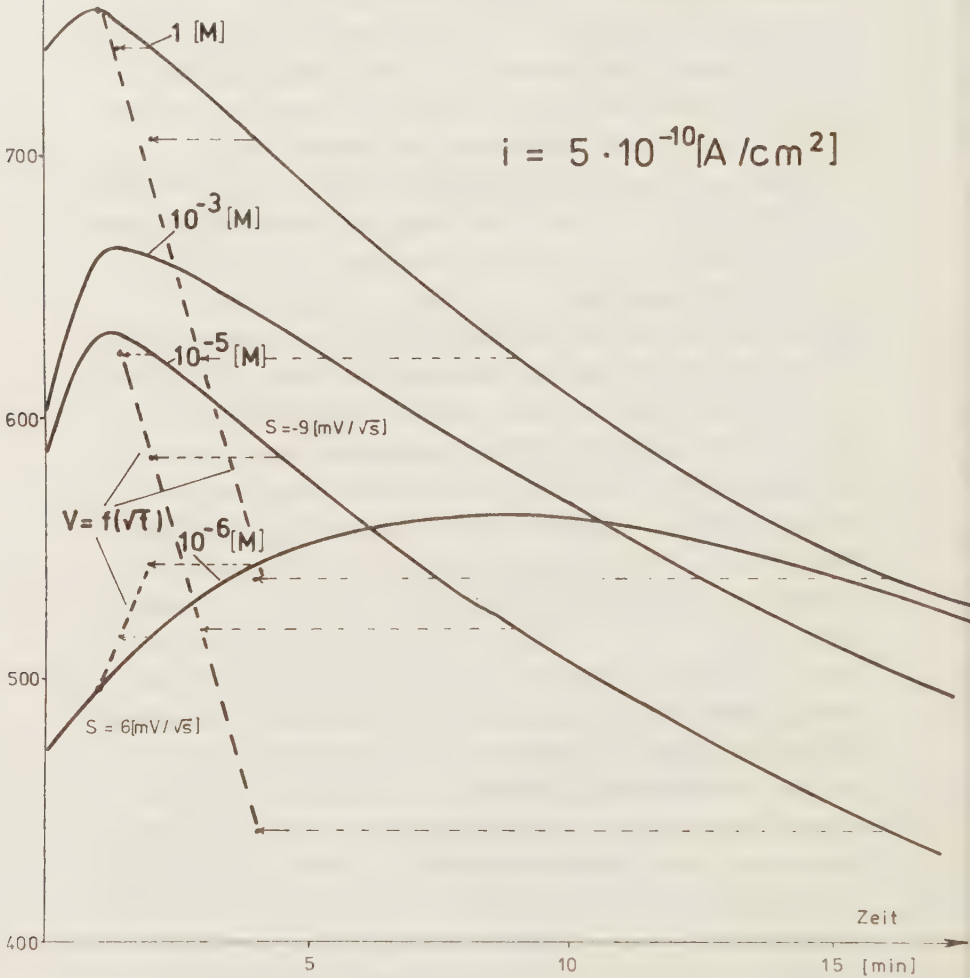


Abb.: 42 Spannungs-Zeit-Verhalten unter Stromfluß bei unterschiedlichen NaCl -Konzentrationen

Es handelt sich um die gleiche pNa-Glasmembran-Elektrode (Schott Einstabanordnung Nr. 83266120) wie von Abb. 41. Die Elektrolytlösungen werden gerührt und der galvanostatisch geregelte Strom im Moment des Eintauchens der Elektrode eingeschaltet. Da die Steilheit der $V - \sqrt{t}$ - Geraden bei allen NaCl-Konzentrationen gleich bleibt, wird auf einen Diffusionsvorgang in der Glasmembran geschlossen.

eine Positivierung der Meßkettenspannung zur Folge.

Da nicht alle Ionensorten in die Quellschicht eindringen können [39], muß man bei diesem Anlaufvorgang wegen des Fehlens eines Leitelektrolyten auch mit einer Migration von Natriumionen auf Grund des angelegten elektrischen Feldes rechnen. Dadurch ergeben sich für diesen Bereich scheinbar größere Diffusionskoeffizienten, wie die $\sqrt{t}$ -Auftragung von Abb. 41 zeigt (Kurve A gegenüber Kurve C).

Die Konzentrationserhöhungen- bzw. -erniedrigungen in der anodenseitigen bzw. kathodenseitigen Quellschicht breiten sich dann innerhalb der Membran aus. Das entstehende Diffusionspotential erniedrigt die Meßkettenspannung.

Der längere Anstieg der Meßkettenspannung bei der 10^{-6} [M]-Lösung von Abb. 42 läßt sich auf die durch die Glasmembran transportierten Natriumionen zurückführen. Dieser Vorgang positiviert das Phasengrenzpotential bei verdünnten Lösungen ($< 10^{-6}$ [M]) viel stärker als bei konzentrierten, bei denen eine Konzentrationszunahme um ca. 10^{-8} [mol/l] vernachlässigt werden kann. Dadurch wird auch die bleibende Positivierung der Meßkettenspannung nach den Elektrolyseuntersuchungen (vergl. Abb. 41) verständlich.

Bei der Abb. 42 fällt auf, daß die $\sqrt{t}$ -Analyse der abfallenden Spannungsäste die gleiche Steilheit für die $V - \sqrt{t}$ -Gerade wie Kurve C aus Abb. 41 (ohne Stromfluß) ergibt. Innerhalb der Membranphase scheint somit eine Migration vernachlässigbar. Genau dies wird auch theoretisch von der Segmentpotential-Theorie gefordert. Danach soll wegen der geringen Abweichung von der Elektroneutralität auf Grund des geringen Prozentsatzes der wandernden Ionen sowie wegen vernachlässigbar kleinen Feldstärken innerhalb der Membran die Diffusion überwiegen.

Aus Abb. 42 geht ferner hervor, daß schon bei einem Stromfluß von 10^{-10} [A/cm²] durch die pNa-Glaselektrode kein Nernst-gemäßes Verhalten mehr erzielt wird. Die Abweichungen sind in diesem Fall überwiegend die Folge von unterschiedlichen Konzentrationspolarisa-

tionen und nicht die Folge von Beeinflussungen der Austauschstromdichten, da die Überspannung an den Phasengrenzen selbst bei einem Stromfluß von 10^{-8} [A] noch unter 5 [mV] bleibt. Diese Aussage ergibt sich indirekt aus den reproduzierbaren $\sqrt{t}$ -Analysen. Man erhält ein solches Verhalten nur, wenn die Ableitungsbedingung $\eta < 5$ [mV] für die Gleichung (49) gegeben ist. Aus diesem Verhalten läßt sich an der äußeren Phasengrenze der pNa-Glasmembran-Elektrode eine Austauschstromdichte von $>> 10^{-8}$ [A/cm²] abschätzen.

In Abb. 43 sind einige Spannungs-Zeit-Verläufe unter potentiometrischen Bedingungen ($i < 10^{-14}$ [A]) an einer gealterten pNa-Glasmembran-Elektrode dargestellt. Hier läßt eine $\sqrt{t}$ -Auftragung der Meßkettenspannung ebenfalls auf einen geschwindigkeitskontrollierenden Diffusionsvorgang schließen. Dies Ergebnis ist überraschend, denn die Beschreibung mittels Gleichung (49) setzt einen konstanten Stromfluß voraus, der aber bei potentiometrischen Messungen nicht gegeben ist.

Nach Abb. 41 besteht im vorliegenden System zwischen der Steigung der $V - \sqrt{t}$ -Geraden und der Stromstärke die in Gleichung (49) theoretisch abgeleitete Beziehung. Wenn man diese Beziehung auch in diesem Fall als gültig betrachtet, ergeben sich bei diesen potentiometrischen Messungen trotzdem Stromstärken von ca. 10^{-10} [A] durch die Membran. Da ein solch hoher Stromfluß nicht vom Verstärker herrühren kann (Offset-Strom $< 10^{-14}$ [A]), muß man den Stromfluß auf ein Diffusionspotential innerhalb der Membranphase zurückführen.

Wenn man gemäß Abb. 8 annimmt, daß innerhalb der Membranphase ein Gradient des elektrischen Potentials auftritt, der von Null verschieden ist, so resultiert daraus auch bei offenen Meßkreis ein ohmscher Stromfluß durch die Membran. Mit einem Membranwiderstand von $2,6 \cdot 10^8$ [Ω] ergibt sich bei einem Stromfluß von ca. 10^{-10} [A] immerhin ein Spannungsabfall von ca. 20 [mV] innerhalb der

pNa-Glasmembran-Elektrode

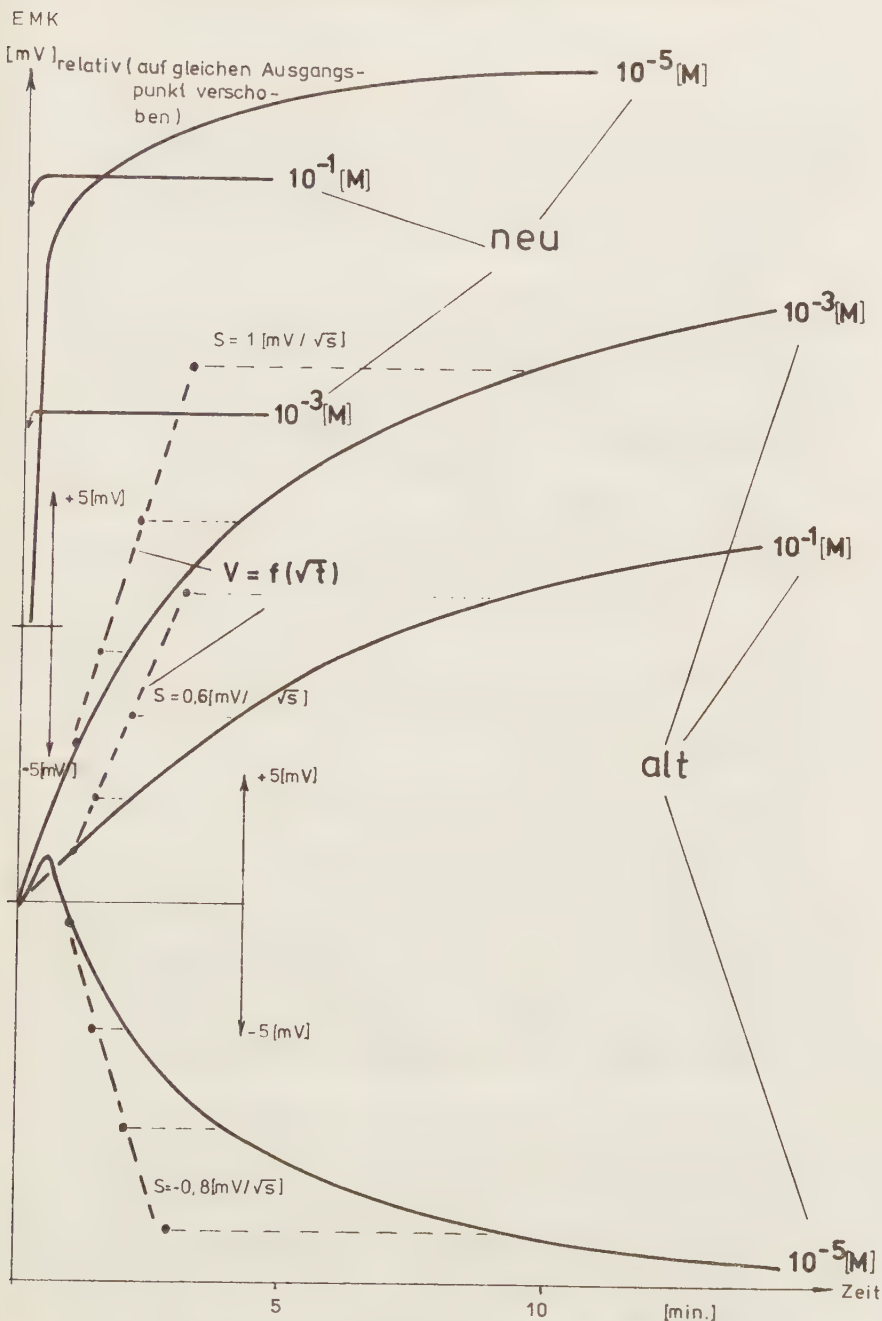


Abb.: 43 Spannungs-Zeit-Verhalten ohne Stromfluß bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen

Membran. Dieser relativ große Wert für das Diffusionspotential scheint charakteristisch für gealterte Glasmembran-Elektroden zu sein. Man spricht von gealterten Glaselektroden, wenn die Anzeigegeschwindigkeit nachläßt und eine schlechtere Nachweisgrenze gegeben ist.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Ansprechgeschwindigkeit von der Meßionenkonzentration bei der pNa-Glasmembran-Elektrode unterstützt diese Modellannahme einer Festkörperdiffusion und steht im Gegensatz zu dem Verhalten der meisten anderen ionenselektiven Elektroden. Dies Verhalten wird auch in der Literatur erwähnt [81] (siehe Abb. 45).

Bei der vorliegenden gealterten pNa-Glasmembran-Elektrode scheint sich die Stromrichtung ab ca. 10^{-5} [M] NaCl-Lösungen umzukehren. Das Diffusionspotential nimmt dann ein anderes Vorzeichen an.

Bei einer 10^{-5} [M] Lösung liegen 10^{-8} mol Natriumionen pro cm^3 Lösung vor. In diesem Fall ist die Konzentration der beweglichen Natriumionen in der Quellschicht ($\approx 10^{-6}$ [M/cm³]) größer als bei den konzentrierteren Meßlösungen und die Stromrichtung würde sich umkehren.

Schwerverständlich bleibt, warum diese Richtungsänderung nicht bei einer 10^{-2} [M] Natriumchloridlösung, der Konzentration auf der anderen Membranseite, erfolgt. Als Erklärung könnte man annehmen, daß die geschwindigkeitskontrollierenden Diffusionsprozesse innerhalb der Quellschichten ablaufen. Man sollte dann in den Quellschichten Bereiche mit höherem Widerstand finden.

Die neuesten Untersuchungen von Baucke [39] scheinen diese Vermutung zu bestätigen. Er findet bei pH-Elektroden gläsern innerhalb der Quellschicht einen engen Bereich ($\approx 50 \Omega$), der einen 10^3 -fach höheren Widerstand als die darunter liegende trockene Glasmembran aufweist.

Wenn sich diese Vorstellung weiter bestätigt, dann werden die trotz Diffusion kurzen Potentialeinstellzeiten frischer Glasmembran-Elektroden verständlich, denn die Diffusions-Schichtdicke beträgt in diesem Fall nur einige Angström. Bei gealterten Glaselektroden scheint diese schlecht leitende Schicht verbreitert zu sein. Das Asymmetriepotential (Membranspannung bei identischer Innen- und Außenlösung) bei dickwandigen Glasmembran-Elektroden kann dann auf unterschiedliche Diffusionspotentiale in innerer und äußerer Quellschicht zurückgeführt werden. Gealterte Glaselektroden zeigen i.d.R. größere Asymmetriepotentiale.

Nach dieser Modellvorstellung kann man ein Nernst-Verhalten nur dann erwarten, wenn das Diffusionspotential innerhalb der Membranphase vernachlässigbar oder konstant ist.

Wenn man die Änderung des Diffusionspotentials nach Abb. 43 (Spannungs-Endwert minus Anfangswert) zwischen der 10^{-4} [M] und der 10^{-5} [M] NaCl-Lösung von 31 [mV] berücksichtigt, so liegt, wie Abb. 44 zeigt, auch die 10^{-5} [M] Lösung noch auf der Nernst-Geraden.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß bei gealterten Glasmembran-Elektroden die Diffusionsprozesse innerhalb der Membran das Nernst-Verhalten überdecken können. Wie die Abb. 43 zeigt, erfolgt die Potentialeinstellung bei neuen und guten Elektroden wesentlich schneller. Die Alterung der pNa-Glasmembran-Elektrode erfolgte im vorliegenden Fall offensichtlich durch die teilweise längeren Elektrolysezeiten rascher als üblich (einige Jahre).

Die Untersuchungen zeigen aber auch hier wieder, daß die Austauschstromdichte bei 10^{-5} [M] Natriumlösungen an der Grenzfläche: äußere Quellschicht / Lösung um Größenordnungen über 10^{-10} [A/cm²] liegen muß, denn sonst hätte man mit der gealterten Elektrode ($i_{\text{Diff}} \approx 10^{-10}$ [A]) kein Nernst-Verhalten bis hinunter zu 10^{-5} [M] Na⁺-Ionenlösun-

Alte pNa-Glasmembran-Elektrode

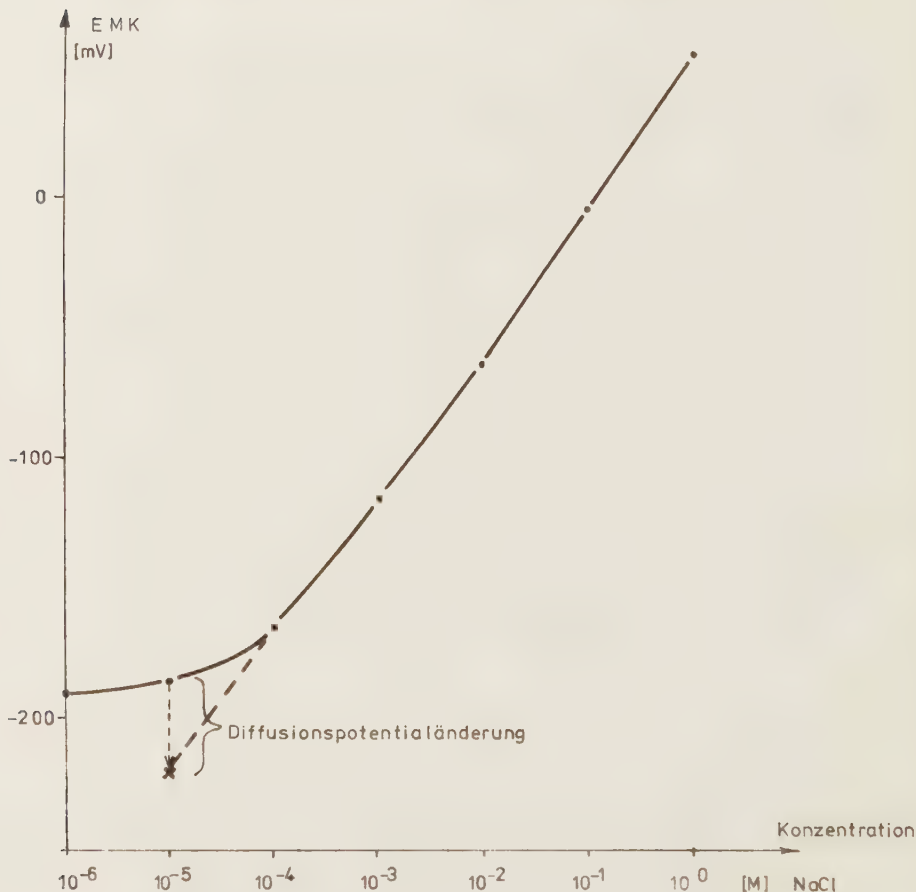


Abb.: 44 EMK- $\log c_{\text{Na}^+}$ - Diagramm

Im Gegensatz zu neuen pNa-Glasmembran-Elektroden mit Nernst-Verhalten bis zu $< 10^{-5}$ [M] NaCl-Lösungen (vergl. Tabelle 8) zeigt eine gealterte schon ab 10^{-4} [M] Lösungen Abweichungen, die durch eine Änderung des Diffusionspotentials innerhalb der Glasmembran gedeutet werden können. Als Diffusionspotential wird hier der Spannungsanteil angenommen, der nach dem Eintauchen mit einem $\sqrt{t}$ -Gesetz einem stationären Endwert zustrebt.

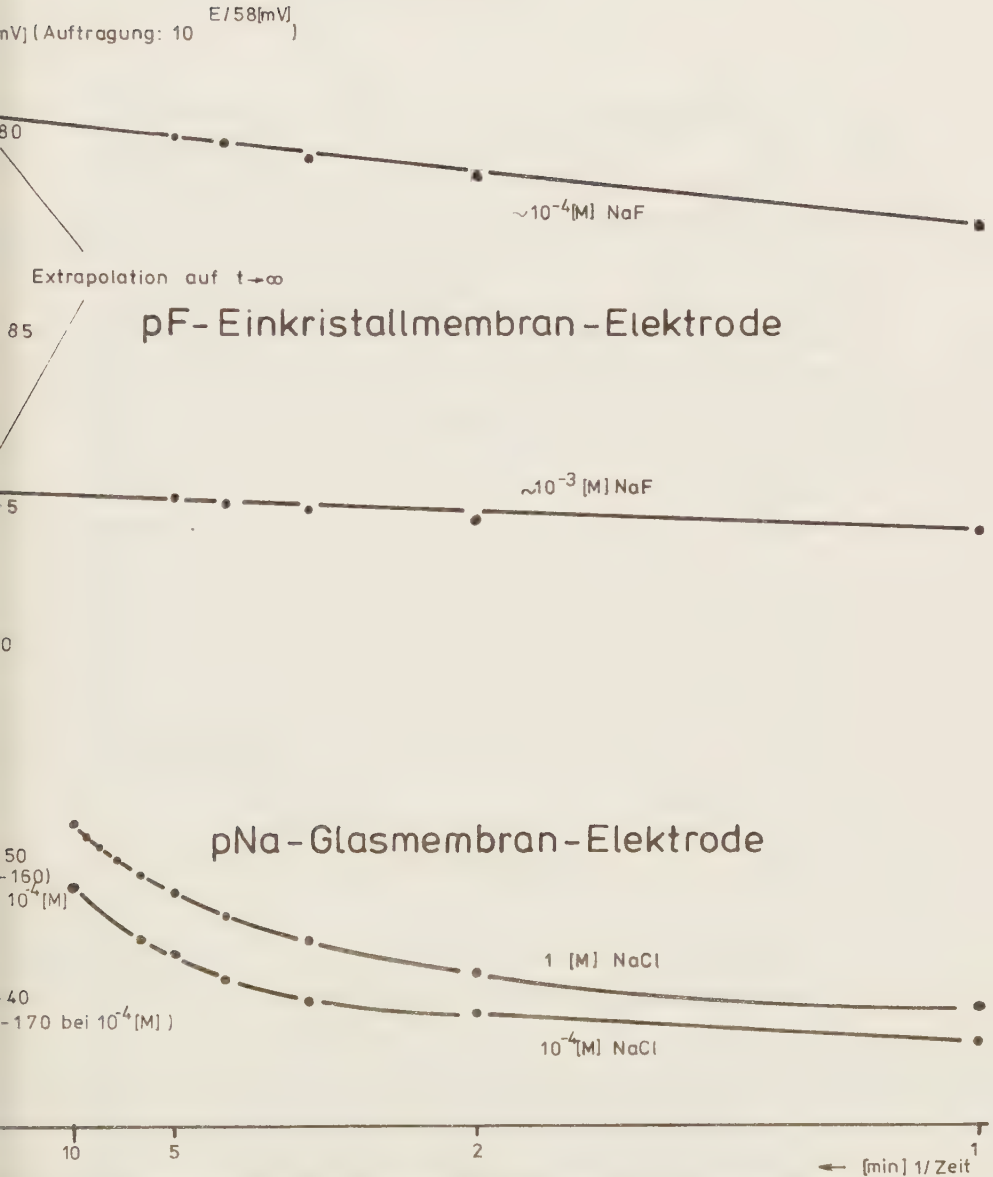


Abb.: 45 Angezeigte Meßionenaktivität gegen $1/t$ aufgetragen

Bei dieser Auftragung fällt das unterschiedliche Verhalten der pNa-Glasmembran-Elektrode besonders auf. Die Potential-Einstellgeschwindigkeit ist unabhängig von der Meßionenkonzentration.

gen mehr bekommen.

Da, wie Abb. 42 zeigt, auch noch bei 10^{-6} [M] Natriumlösungen und Stromstärken von 10^{-9} [A] die Durchtrittsüberspannung < 5 [mV] bleibt, kann man unter der Annahme eines häufig gefundenen Transferkoeffizienten $\alpha = 0,5$ und Gültigkeit von Gleichung (23) und (25) die Standardaustauschstromdichte an einer pNa-Glasmembran-Elektrode zu $i_o^o \gg 10^{-6}$ [A/cm²] abschätzen.

7. Untersuchungen an pK - Flüssigmembran - Elektroden

Alle kaliumselektiven Messungen wurden mit einer selbstentwickelten Halbmikro-Elektrode durchgeführt. Membranträger war in allen Fällen hydrophobisiertes Millipore Filterpapier. Wegen ihrer günstigen elektrischen Leitfähigkeit wurde als kaliumselektive Flüssigphase die Valinomycin enthaltende Nachfüll-Lösung für Kalium-Flüssigmembran-Elektroden der Firma Corning (U.S.A.) verwendet. Innenlösung war eine ca. 10^{-2} [M] KCl-Lösung, in der als Ableitelektrode ein chloridisierter Silberdraht tauchte. Die Meßkette wurde mit einer Ag/AgCl-Bezugselektrode (3[M] KCl) mit Doppelschlüssel komplettiert.

Die Abb. 46 zeigt potentiometrische Messungen mit dieser Meßkette bei unterschiedlichen KCl- und NaCl-Konzentrationen in der äußeren Meßlösung. Das Selektivitätsverhältnis K_{K-Na}^{Pot} läßt sich durch vergleichende Messungen in 0,1 M Lösungen gemäß folgender Beziehung berechnen [5] :

$$\log K_{M-S}^{Pot} = - \frac{\Delta E \cdot z \cdot F}{2,3 \cdot R \cdot T} \quad (58)$$

mit:

ΔE EMK-Differenz zwischen Meß- und Störionenlösung

Die vorliegende Kaliumelektrode ergibt bei 0,1[M] Lösungen ein Selektivitätsverhältnis zwischen Kalium und Natrium von

$$K_{K-Na}^{Pot} \approx 10^{-4}$$

pK - Flüssigmembran - Elektrode

EMK

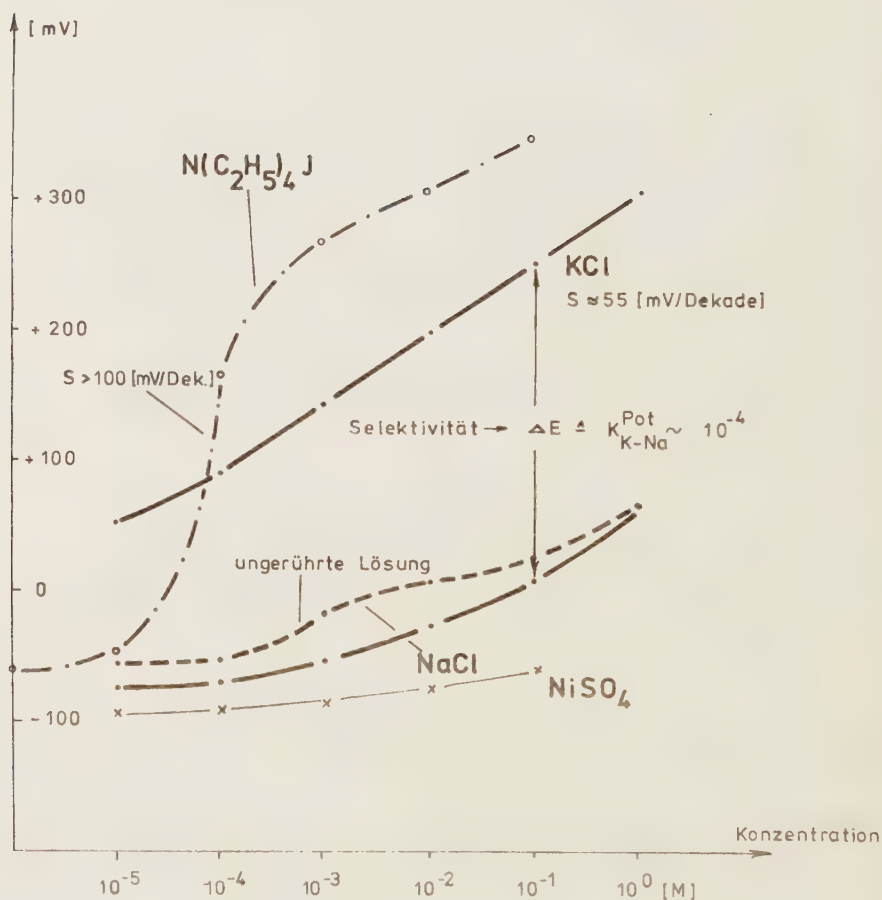


Abb.: 46 EMK-log c - Diagramm einer mit KCl konditionierten Valinomycin-enthaltenden Flüssigmembran - Elektrode

Die obenstehende Abb. läßt das Selektivitätsverhalten der pK-Flüssigmembran-Elektrode deutlich erkennen. Da die EMK-log c - Kurven der Störionen nicht parallel zu der KCl- Geraden verlaufen, ergeben sich konzentrationsabhängige Selektivitätsverhältnisse.

Dies ist, verglichen mit den kaliumsensitiven Glasmembran-Elektroden ($K_{K-Na}^{Pot} \approx 0,1$), ein ausgezeichneter Wert. Man erkennt aber aus Abb. 46 ebenfalls, daß die EMK-log c-Geraden für Kalium und Natrium nicht parallel verlaufen, daß also das Selektivitätsverhältnis K_{K-Na}^{Pot} selbst wieder konzentrationsabhängig ist. Buck findet ein ähnliches Verhalten auch für das K_{Na-Li}^{Pot} -Verhältnis an pNa-Glasmembran-Elektroden [32]. Beide Befunde stehen im Widerspruch zu der Segmentpotential-Theorie von Simon et al. [6], die eine Konzentrationsabhängigkeit des Selektivitätsverhältnisses nur bei Störionen mit anderer Wertigkeit als das Meßion vorhersagt. Die Modellannahmen treffen daher nur näherungsweise zu. Bei der Messung einer nur Störionen enthaltenden Lösung stellt sich das thermodynamische Gleichgewicht an einer zuvor nur mit Meßionen konditionierten Elektrode nur sehr langsam ein.

Die Abb. 47 zeigt potentiometrische Messungen mit der Flüssigmembran-Elektrode der Fa. Orion (U.S.A.) ohne die kaliumselektive Ionensolvensverbindung Valinomycin. Als flüssige organische Phase wurde das Lösungsmittel (n-Dekanol) allein eingesetzt.

Man erhält zwar auch hier EMK-log c-Geraden, jedoch wird die theoretische Steilheit bei weitem nicht erreicht. Alle einwertigen Kationen werden etwa gleich empfindlich angezeigt. Die eigentliche Selektivität wurde also nur durch das Valinomycin erreicht.

Daß Anionen vom Phasenübergang ausgeschlossen sind, (sonst würde die Meßkettenspannung mit ansteigender Anionenkonzentration negativer werden), wird von Kedem et al. [81] auf negativ geladene Gruppen im Millipore-Filtermaterial zurückgeführt.

Die leichte Bevorzugung der Kaliumionen (~ 5 [mV] positiver) kann an der etwas geringeren Hydratation der Kaliumionen gegenüber der der Natriumionen in der wässrigen Phase liegen.

Das ausgeprägte sub-Nernst-Verhalten ($S \approx 30$ [mV/Dekade]) deutet darauf hin, daß ohne die Ionensolvensverbindung Valinomycin die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung an den beiden Phasengrenzflächen nicht erreicht ist.

Flüssigmembran - Elektrode mit Dekanol - 1 unkonditioniert

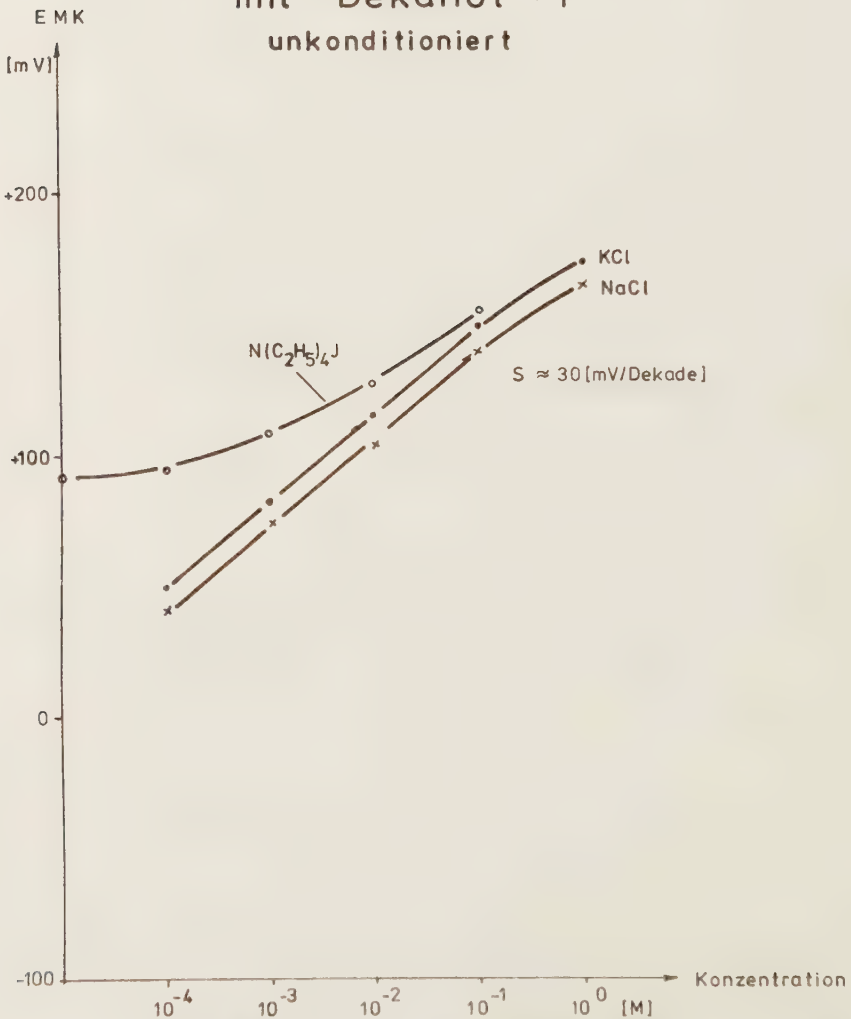


Abb.: 47 EMK - log c - Diagramm einer unkonditionierten
nur Dekanol-1 enthaltenden Flüssigmembran -
Elektrode

Nach den umfangreichen Untersuchungen von P.Läuger et al. [82] kann man für den obigen Fall eine kinetische Hemmung annehmen. Nach diesen Untersuchungen, die allerdings an nur ca. 60 Å dicken Lipidmembranen durchgeführt wurden und daher auf die ca. 10^{-2} bis 10^{-1} [mm] dicken ionenselektiven Membranen nur bedingt übertragen werden können, fällt der elektrische Widerstand einer valinomycinfreien Membran bei Zusatz von nur 10^{-8} [mol/l] Valinomycin zu 1 [M] KCl-Lösungen auf beiden Seiten von 10^{-7} [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] auf 10^{-3} [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$] und ist in weiten Grenzen (10^{-4} - 10^{-11} [M]) der Valinomycinkonzentration proportional. Ist das Valinomycin umgekehrt schon von Anfang an in der Membran enthalten, so ergibt sich eine Proportionalität des Membranwiderstandes mit der KCl-Konzentration in den angrenzenden Lösungen. Natriumchloridlösungen zeigen eine 1000-fach geringere Membranleitfähigkeit verglichen mit gleich konzentrierten KCl-Lösungen. Hier fällt eine Parallele zu dem Selektivitätsverhältnis $K_{K-Na}^{\text{Pot}} \approx 10^{-4}$ auf.

Zur Entscheidung, ob die Selektivität durch die thermodynamische Komplexstabilität oder, bei Ionen mit ähnlicher Stabilität, auch durch die Kinetik (Transportgeschwindigkeit) erzielt wird, bestimmte Läuger die verschiedenen kinetischen Parameter einer dünnen Lipidmembran. Danach beträgt die Translokationsgeschwindigkeitskonstante des Valinomycins allein, wie auch des Kalium-Komplexes $k_{\text{tr}} \approx 2 \cdot 10^4$ [s^{-1}]. Da die Komplexbildung hierbei offensichtlich ohne Einfluß ist, kann man für den Natriumkomplex einen ähnlichen Wert annehmen. Die schlechtere Natriumionenleitfähigkeit muß also auf die Kinetik der Komplexbildung und -dissoziation an den Phasengrenzen zurückgeführt werden.

Die Geschwindigkeitskonstante für die Dissoziation des K^+ -Valinomycin-Komplexes liegt bei $k_{\text{Diss}} \approx 5 \cdot 10^4$ [s^{-1}], die der Bildung $k_{\text{Bild}} \approx 5 \cdot 10^4$ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$], also bei 1 [mol/l] KCl-Lösung $k_{\text{Bild}} \approx 5 \cdot 10^4$ [s^{-1}].

Nach diesen Untersuchungen ist ein einziges Valinomycinmolekül

imstande, in der Sekunde etwa 10^4 Kaliumionen durch eine ca. 60 Å dicke Phosphatidylinositol-Membran zu transportieren. Bei den wesentlich dickeren Membranen der ionenselektiven Elektroden wird der Ladungsträgertransport durch die Feldstärke der zurückbleibenden Anionen erschwert.

Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten für die Komplexbildung (Übergang in die organische Phase) sowie der Komplexdissoziation (Übergang in die wässrige Phase), die unter Einbeziehung der Feldstärke an den Phasengrenzen aus elektrochemischen Messungen erhalten wurden, kann man die Standardaustauschstromdichte an der Phasengrenze organische Phase/wässriger Elektrolyt abschätzen. Dazu benötigt man die Anzahl der an der Oberfläche sitzenden Valinomycinmoleküle. Für eine Überschlagsrechnung kann man zwei Fälle berücksichtigen:

Bei einer homogenen Verteilung der Valinomycin-Moleküle innerhalb des gesamten Membranvolumens, so wie es auch die Segmentpotential-Theorie [6] verlangt, ergibt sich diese Anzahl aus der Zahl der Valinomycin-Moleküle innerhalb einer Membranelamelle von der Dicke des Durchmessers eines Valinomycin-Moleküls. Bei der üblichen Valinomycinkonzentration von 10^{-3} [mol/l] n-Dekanol und einem Moleküldurchmesser von 10 Å ergibt sich für 1 cm² Oberfläche:

$$10^{-7} \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \approx 6 \cdot 10^{10} \text{ Moleküle/cm}^2$$

Nimmt man hingegen auf Grund der Anwesenheit von hydrophoben und hydrophilen Gruppen eine Anreicherung der Valinomycin-Moleküle an den Phasengrenzen an, so kann man aus dem Flächenbedarf einer einzelnen Valinomycin-Molekel auf die maximal an der Oberfläche Platz findenden schließen:

$$\frac{1}{(0,5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3,14} \approx 1,2 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2$$

Es konnte ferner festgestellt werden [82] , daß bei 1[M]KCl-Lösungen nur die Hälfte der in der Membran vorliegenden Valinomycin-Moleküle an Kalium gebunden sind ($k_{\text{Bild.}}/k_{\text{Diss.}} \approx 1$). Im Gleichgewichtsfall mit einer 1[M]KCl-Lösung stehen daher für die Bildung und Dissoziation des K^+ -Valinomycin-Komplexes nur jeweils halb soviel Moleküle als berechnet zur Verfügung. Mit den oben erwähnten Geschwindigkeitskonstanten erhält man hieraus die beiden Kaliumionenströme und durch Multiplikation mit der Elementarladung die Stromstärken in beiden Richtungen.

Je nach der Verteilung des Valinomycins in der Membran läßt sich aus diesen kinetischen Daten eine Standardaustauschstromdichte von

$$0,25 \text{ [mA/cm}^2\text{]} \leq i_0^o > 50 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$$

überschlagsmäßig berechnen.

Falls diese Größenordnung richtig ist, verträgt die pK-Flüssigmembran-Elektrode relativ hohe Strombelastungen ohne Verlust des Nernst-Verhaltens. Die Abb. 48 - 50 zeigen das Verhalten der strombelasteten pK-Halbmikro-Elektrode. Aus Abb. 48 erkennt man, daß bei einem Meßkreisstromfluß von 10^{-9} [A], entsprechend einer Stromdichte von $3 \cdot 10^{-8}$ [A/cm²] die Nernst-gemäße Anzeige nicht gestört ist. Durch Variation des Eingangswiderstandes des Verstärkers ergibt sich für diese pK-Flüssigmembran-Elektrode ein Membranwiderstand von ca. 650 [kOhm]. Wegen der stationären Meßmethode sind in diesem Wert auch Diffusionspolari-

pK- Flüssigmembran-Elektrode

Stromstärke

Spannungsabfall an Arbeitswiderstand R

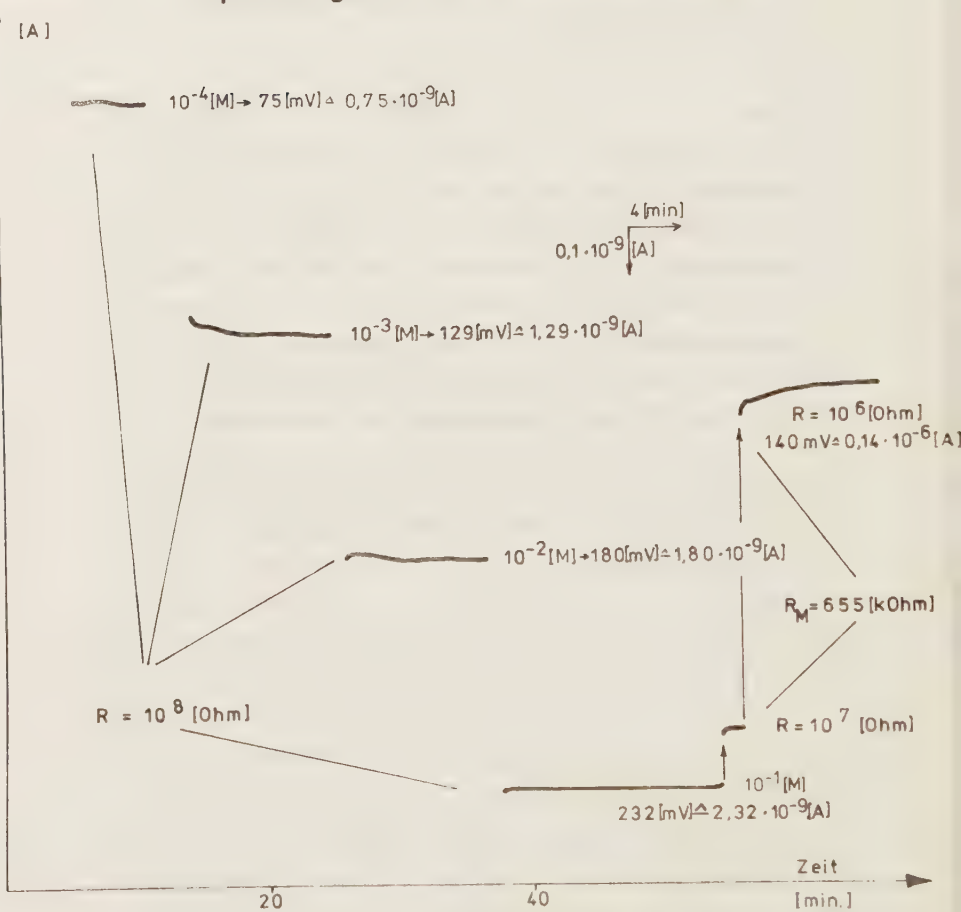


Abb.: 48 Strom-Messungen bei variablen K⁺-Konzentrationen an einer Valinomycin-enthaltenden Flüssigmembran-Elektrode

Zur Abschätzung des Quellenwiderstandes wird die Meßkette (pK-Flüssigmembran-Elektrode und Ag/AgCl Bezugselektrode) durch Lastwiderstände kurzgeschlossen. Bei einem Quellenwiderstand von ca. 650 [kΩ] wird die Spannungsanzeige erst bei Lastwiderständen < 10 [MΩ] gestört. Da zuvor bei einem 100 [MΩ] Widerstand noch Nernst-Verhalten erzielt wird, muß die Austauschstromdichte an den Phasengrenzen >> 10⁻⁹ [A] betragen.

pK-Flüssigmembran - Elektrode

Stromstärke

Arbeitswiderstand $< 5 \text{ [}\Omega\text{]}$

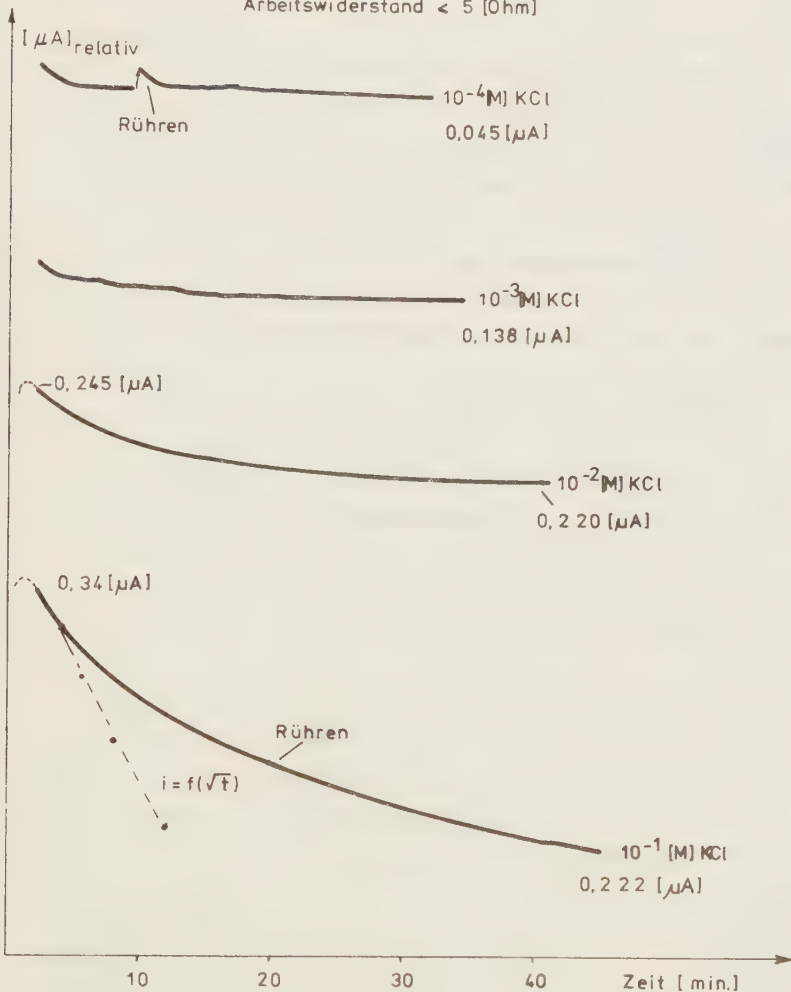


Abb.: 49 Kurzschluß-Strom - Zeit - Verhalten an einer Valinomycin-enthaltenden Flüssigmembran - Elektrode

Trotz eines Stromflusses von ca. $10 \text{ [}\mu\text{A/cm}^2\text{]}$ ergibt sich aus den Anfangsstromdichten und einem Membranwiderstand von ca. $650 \text{ [k}\Omega\text{]}$ noch ein Nernst-Verhalten für die pK-Flüssigmembran-Elektrode. Die Austauschstromdichte muß also auch noch $> 10^{-5} \text{ [A/cm}^2\text{]}$ sein.

pK - Flüssigmembran - Elektrode

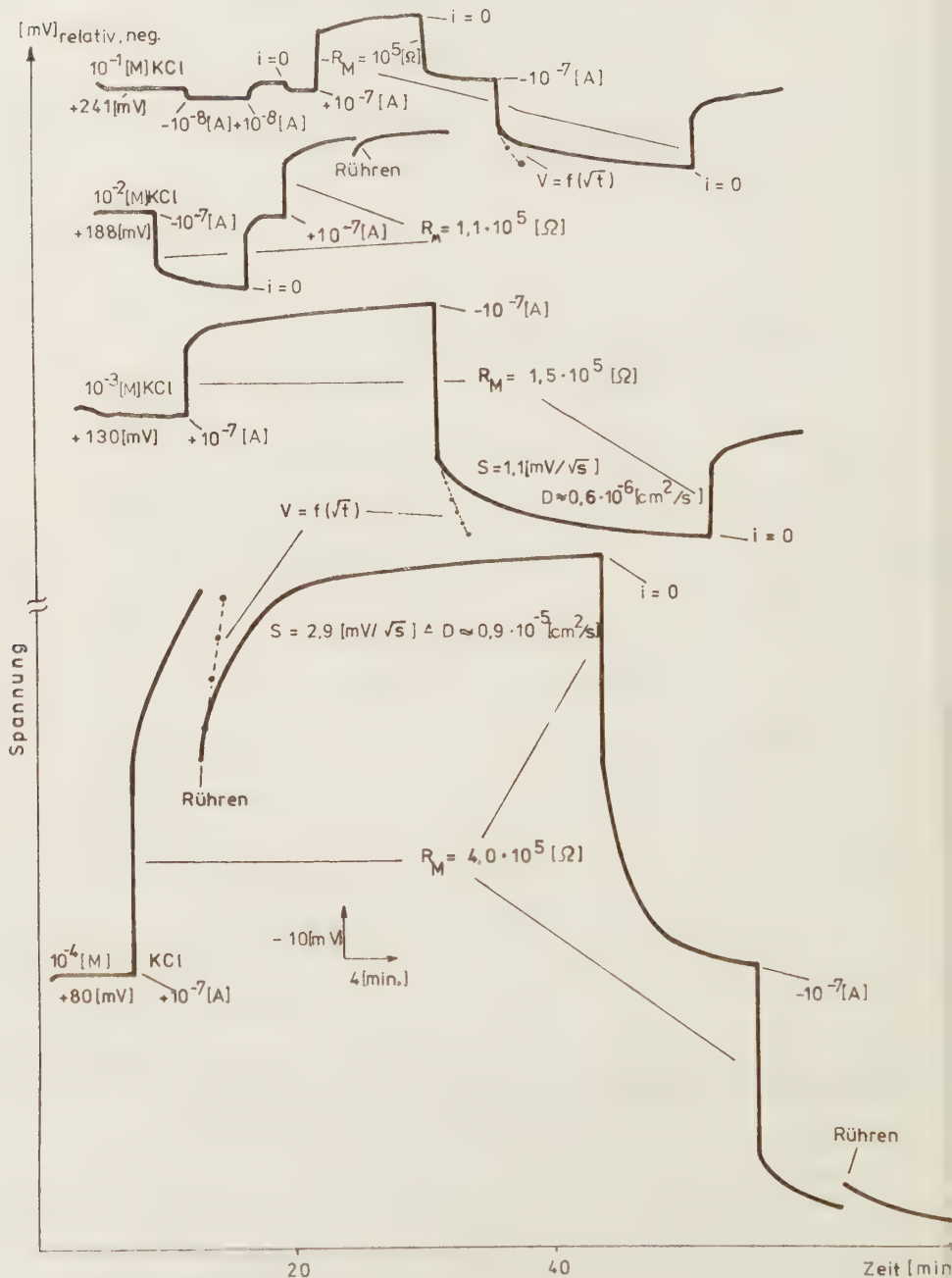


Abb.: 50 Galvanostatische Einschaltmessungen

sationen enthalten.

Die Abb. 49 zeigt das Verhalten der pK-Flüssigmembran-Elektrode bei extrem kleinen Eingangswiderständen (Kurzschluß). Die Stromdichten an der Membran bewegen sich bei diesen Messungen im 10^{-5} [A/cm²]-Bereich. Die $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit des Kurzschlußstroms läßt auf eine Diffusions- und nicht Kinetikkontrolle schließen. Da sich bei der 10^{-1} [M] KCl-Lösung im Gegensatz zu der 10^{-4} [M]-Lösung kein Rühreffekt bemerkbar macht, findet hier der geschwindigkeitskontrollierende Diffusionsprozeß innerhalb der Membran und/oder Innenlösung statt. Es besteht Ähnlichkeit mit einem potentiostatischen Einschaltvorgang bei konstanter Überspannung.

Mit dem Membranwiderstand von 650 [kOhm] und den Anfangsstromstärken erhält man die dazugehörigen Anfangs-Membranspannungen. Auch in diesem Fall ergibt sich ein Nernst-gemäßes Verhalten. Dies ist ein weiteres Indiz für eine hohe Austauschstromdichte an der Phasengrenze: Organische Valinomycinlösung/wässriger Elektrolyt.

Die Abb. 50 zeigt galvanostatische Einschaltmessungen an der selbstentwickelten pK-Halbmikro-Elektrode. Man kann auch hier eine Diffusionspolarisation feststellen. Eine Auswertung der $\sqrt{t}$ -Geraden mit Gleichung (55) versagt hier jedoch, beziehungsweise führt nur bei den verdünnten Lösungen zu vernünftigen Werten. Dies liegt an dem ähnlichen Diffusionskoeffizienten der Kaliumionen in wässriger Lösung sowie des K^{+} -Valinomycin-Komplexes in der organischen Phase was zu Überlagerungen führt. Erst wenn man die Kaliumkonzentration auf beiden Seiten der Membran gleich und klein gegenüber der in der Membranphase macht, ergibt sich die richtige Größenordnung für eine Diffusion im Elektrolyten.

Neben der ansteigenden Diffusionspolarisation bei verdünnteren KCl-Lösungen nimmt aber auch der Anfangspolarisationswiderstand zu. Da dieser Effekt nicht auf eine Widerstandsveränderung bei den Ab-

leitelektroden zurückgeführt werden kann, muß man diese Widerstandserhöhung mit einer korrespondierenden Erhöhung des Durchtrittswiderstands erklären, denn dieser ist der Austauschstromdichte proportional, und diese wiederum ist konzentrationsabhängig. Um den Durchtrittswiderstand zu erhalten, muß man die ohmschen Widerstände von Ableitelektroden und Membran berücksichtigen. Ebenfalls den bei diesen Messungen konstant bleibenden Durchtrittswiderstand an der inneren Phasengrenzfläche. Man kann den gemessenen Anfangspolarisationswiderstand R_p der pK-Flüssigmembran-Elektrode, wie Abb. 51 und Tabelle 9 zeigt, aufteilen. Mit den so isolierten Durchtrittswiderständen läßt sich mit Gleichung (23) die Austauschstromdichte bei unterschiedlichen KCl-Konzentrationen berechnen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte ergibt sich im vorliegenden Fall mit Gleichung (25) ein Transferkoeffizient $\alpha = 0,74$. Damit läßt sich auf die $1[M]KCl$ -Lösung extrapolieren. Man erhält einen Standard-Durchtrittswiderstand von $R_t = 360[Ohm]$. Unter Berücksichtigung der Elektrodenfläche von $0,03[cm^2]$ ergibt sich hiermit für die äußere Phasengrenze der untersuchten pK-Flüssigmembran-Elektrode eine Standardaustauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential von

$$i_o^o \approx 0,25 [mA/cm^2]$$

Die Übereinstimmung mit der aus kinetischen Literatur-Daten berechneten Standardaustauschstromdichte ist als sehr gut anzusehen. Dies Ergebnis zeigt nun auch experimentell, daß die von der Phasengrenzpotential-Theorie geforderte homogene Verteilung der Valinomycin-Moleküle innerhalb der Membranphase tatsächlich gegeben ist, denn sonst hätte man eine um Größenordnungen höhere Standardaustauschstromdichte gefunden.

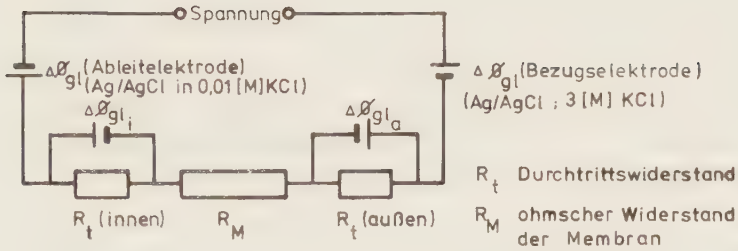


Abb.: 51 Vereinfachtes Ersatzschaltbild der Meßkette von Abb. 50 zur Aufteilung des Anfangspolarisationswiderstandes R_p in R_t u. R_M

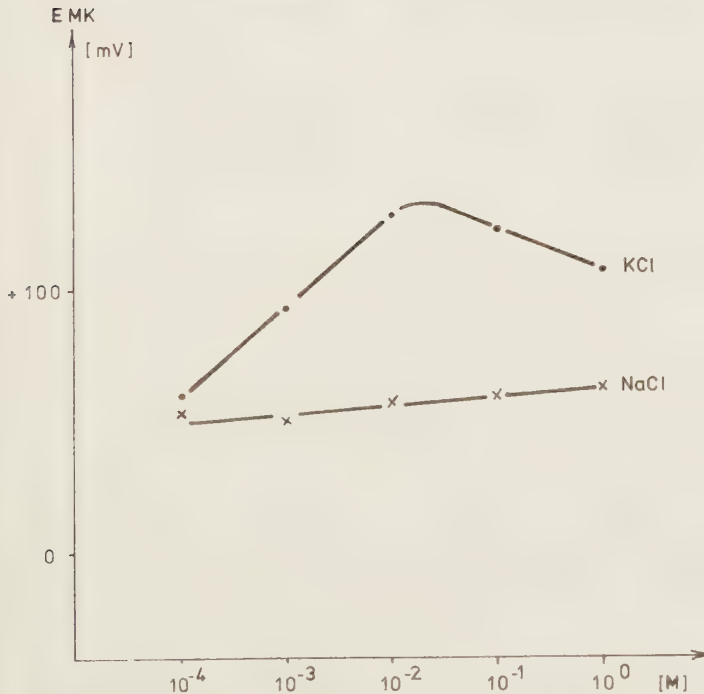


Abb.: 52 EMK - log c - Diagramm einer mit 1 [M] KCl - Lösung konditionierten, nur Dekanol-1 enthaltenden, Flüssigmembran - Elektrode

Falls die Selektivität nur von der Komplexstabilität abhängt, so sollte bei gleicher Kinetik auch für die Natriumionen an der Membran ein Nernst-Verhalten erwartet werden, allerdings nach negativen Potential-Werten hin verschoben. Die Abb. 46 zeigt aber, daß das nicht der Fall ist. Offensichtlich werden die Kaliumionen, wie P. Läger [82] ebenfalls zeigen konnte, auch kinetisch bevorzugt. Dies hat aber nach den Überlegungen von Abschnitt 3.5 eine potenzierende Wirkung auf die Einstellungsgeschwindigkeit der langsameren Elektrodenreaktion (weitere Verlangsamung).

Zur Klärung der entscheidenden Frage, ob das selektive Verhalten durch die Kinetik des Phasenübergangs mitbestimmt wird, wurden weitere Messungen gemäß Abb. 50 auch mit Störionen und weniger selektiven Elektroden durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 und Abb. 52 und 53 zusammengefaßt.

Es ergibt sich eine gute Reproduzierbarkeit bei Vergleich der beiden pK-Flüssigmembran-Elektroden. Diese Ergebnisse wurden mit der selbst entwickelten Halbmikro-Elektrode nach jeweils frischer Regeneration und mit Hilfe unterschiedlicher Geräte erzielt.

Da die Meßzeiten kurz (ca. 1 min.) gehalten wurden, kann man den rein ohmschen Membranwiderstand als näherungsweise konstant ansehen. Er hängt, wie die Messungen zeigen, in erster Linie von der Konditionierung der Elektrode vor den Messungen ab. Aus diesem Grunde wurde bei der Vermessung von NaCl-Lösungen mit der pK-Flüssigmembran-Elektrode der zuvor mit KCl-Lösungen ermittelte ohmsche Membranwiderstand übernommen. Größere Leitfähigkeitsänderungen der Membran benötigen für die damit verbundenen Diffusionsvorgänge Stunden. Dies ist auch der Grund dafür, daß die Konditionierungszeit der ionenselektiven Elektroden nicht zu kurz gehalten werden soll.

Aus den gemäß Abb. 51 abgeschätzten Durchtrittswiderständen ergibt sich für die Na^+ -Ionen an der vorliegenden pK-Flüssigmembran-Elektrode eine

Tabelle 9:

Aufteilung der aus galvanostatischen Einschaltmessungen resultierenden Anfangspolarisationswiderstände R_p auf Membran- und Durchtrittswiderstände

Elektrode	Elektrolyt	Anfangspolarisations- widerstand R_p	Durchtritts- widerstand R_t an innerer Phasengrenze	Membranwider- stand R_M	Durchtritts- widerstand R_t an äußerer Phasengrenze
pK-Flüssig- membran	1 -1 [M]KCl 10 ⁻¹ " " " " " " 10 ⁻² " " " " " " 10 ⁻³ " " " " " " 10 ⁻⁴ " " " " " " 10 " " " " " "	- 102 kΩ 110 " 145 " 300 "	10 kΩ " " " " " " " "	90 kΩ " " " " " " " "	0,36 kΩ (extrap.) 1,8 " 10 " 55 " 300 "
pK-Flüssig- membran	1 -1 [M]KCl 10 ⁻¹ " " " " " " 10 ⁻² " " " " " " 10 ⁻³ " " " " " " 10 ⁻⁴ " " " " " " 10 " " " " " "	93 kΩ 95 " 103 " 156 " 486 "(n. Kond. = 346)	10 kΩ " " " " " " " "	83 kΩ " " " " " " " "	0,355 kΩ 2 " 11 " 63 " 393 " " "
	1 -1 [M]NaCl 10 ⁻¹ " " " " " " 10 ⁻² " " " " " " 10 ⁻³ " " " " " " 10 ⁻⁴ " " " " " " 10 " " " " " "	104 kΩ 121 " 137 " 187 " 365 "	" " " " " " " " " "	" " " " " " " " " "	11 kΩ 28 " 44 " 94 " 272 "
Dekanol-1 12 h in 1[M]KCl	1 -2 [M]KCl 10 ⁻² " " " " " " 10 ⁻⁴ " " " " " "	242 kΩ 285 " 774 "	47 kΩ " " " "	191 kΩ " " " "	4 kΩ 47 " 536 "

noch Tabelle 9:

konditioniert	1	[M]NaCl	361 k Ω	47 k Ω	191 k Ω	121	k Ω
10^{-2} "	"	"	555 "	"	"	315	"
10^{-4} "	"	"	746 "	"	"	506	"

Bei dieser Auswertung wurde der kapazitive Stromanteil vernachlässigt. Bei einer Metallelektrode in einer 10^{-4} [M] Metallsalzlösung und einer angenommenen hohen Doppelschicht-Kapazität von 10^3 [$\mu\text{F}/\text{cm}^2$] würde eine Berücksichtigung des ersten Terms von Gleichung (50) nur einen Fehler von ca. 20 % bei den in Frage kommenden Austauschstromdichten ergeben.

Der Widerstand der Ableitelektroden sowie der Elektrolytlösung wurde zuvor abgezogen.

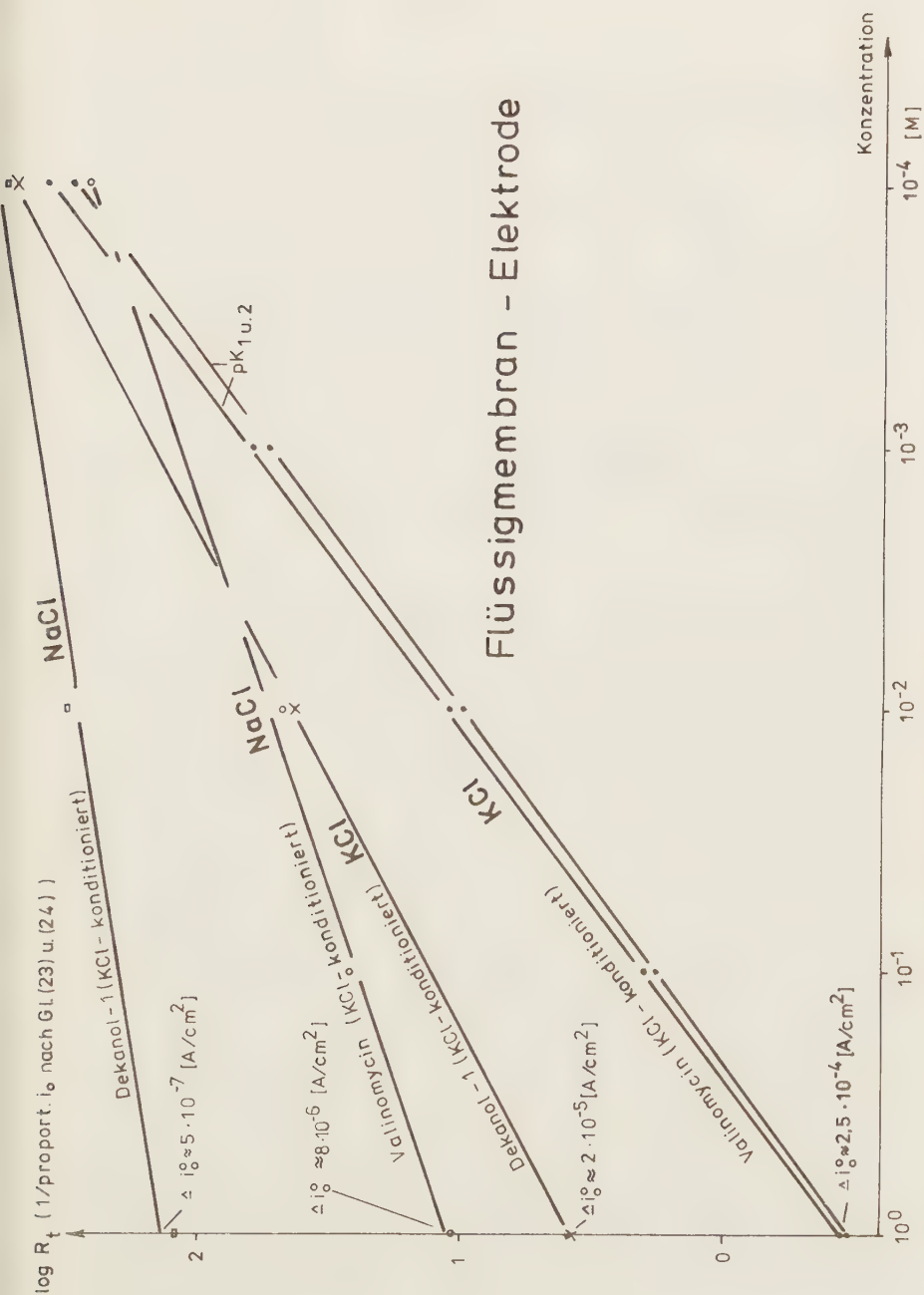


Abb.: 53 $\log R_t$ - $\log c$ - Diagramm von Flüssigmembran - Elektroden (Tabelle 9)

Standardaustauschstromdichte von

$$i_{\text{Na}}^{\text{O}} \approx 0,007 [\text{mA}/\text{cm}^2]$$

Die Störionen weisen demnach eine ca. 30-fach kleinere Austauschstromdichte als die Meßionen auf. Die Korrelation der so abgeschätzten Standardaustauschstromdichten mit dem mehr oder weniger ausgeprägten selektiven potentiometrischen Verhalten (vergl. Abb. 46) spricht für eine Mitbeteiligung der Kinetik am Selektivitätsverhalten.

Im vorliegenden Fall ergibt ein Standardaustauschstromdichte-Verhältnis von $i_{\text{O},\text{K}}^{\text{O}} / i_{\text{O},\text{Na}}^{\text{O}} \approx 30$ ein Selektivitätsverhältnis von $K_{\text{K-Na}}^{\text{Pot}} \approx 10^{-4}$. Dies läßt die in Abschnitt 3.5 postulierte potenzierende Wirkung der schnelleren Elektrodenreaktion auf die Unterdrückung der langsameren erkennen.

Aus Abb. 53 geht weiter hervor, daß zumindest im vorliegenden Fall, eine mit 1 M KCl-Lösung konditionierte Flüssigmembran-Elektrode mit Dekanol-1 als aktiver Phase eine nur um den Faktor 10 kleinere Standardaustauschstromdichte besitzt als eine Valinomycin enthaltende. Mit der abgeschätzten Standardaustauschstromdichte von $i_{\text{O}}^{\text{O}} \approx 2 \cdot 10^{-5} [\text{A}/\text{cm}^2]$ sollte sich aber im Gegensatz zum vorliegenden Fall eine Nernst-gemäße Anzeige für Kaliumionen ergeben. Der Grund für die beobachtete kleinere Steilheit von nur ca. 30 mV/Dekadell gegenüber 59 mV/Dekadell liegt darin, daß im vorliegenden Fall die Anionen (hier Chlorid) nicht völlig von einem Phasentübergang ausgeschlossen sind. Wie Abb. 52 zeigt, verursachen sie sogar bei höheren Konzentrationen eine Negativierung der Membranspannung mit steigender Meßionenkonzentration, werden also zunehmend potentialbestimmend. Daraus folgt, daß die abgeschätzte Standardaustausch-

stromdichte die der beteiligten Anionen einschließt. Eine quantitative Analyse der Anionenkonzentration in der Membran mit und ohne Valinomycin führte Kedem [81] durch; danach liegt sie im 10^{-3} [M]-Bereich und ist bei Anwesenheit von Valinomycin kleiner.

Man kann aus Abb. 52 auch entnehmen, daß durch vorherige Konditionierung mit Kaliumionen bei der nur Dekanol-1 enthaltenden Phase in bestimmten Grenzen eine Selektivität für Kalium resultiert, die weitaus größer ist als die in Abb. 47 festgehaltene, die mit un-konditionierter Elektrode erhalten wurde. Dieser Befund läßt sich durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts allein nicht deuten, denn bei einer reinen Dekanol-1-Phase werden die Kaliumionen nach den Messungen von Abb. 47 nur leicht gegenüber den Natriumionen bevorzugt. Da die Konditionierung mit einer Erhöhung der entsprechenden Ionenkonzentration in der Elektrodenphase verbunden ist, sollte dabei ein Sättigungszustand (Gleichgewicht) erreicht werden und als Folge davon die treibende Kraft für einen Ionenübergang, die Differenz des chemischen Potentials $\Delta\mu$ verschwinden, bzw. klein geworden sein im Vergleich zu den sich nicht im Gleichgewicht befindlichen Störionen, die zu diesem Zeitpunkt auf die Phasengrenze treffen.

Wenn also trotzdem eine sogar noch gesteigerte Selektivität gegenüber den Konditionierungsionen herrscht, so müssen andere Gründe ausschlaggebend sein. Nach den Messungen von Abb. 53 wird durch den Konditionierungsvorgang die Meßionenaustauschstromdichte erhöht. Kleine Erhöhungen der Austauschstromdichte einer bestimmten Ionenart gegenüber anderen wirken sich aber, wie gezeigt, stark auf das Selektivitätsverhalten der betreffenden Phasengrenze aus.

Auf diese Weise werden die von Freiser [11] beschriebenen ionenselektiven Elektroden verständlich, die die unterschiedliche Selektivität nur durch entsprechende Konditionierung erreichen. Aber auch das Experiment von Nikolsky et al. [83] ließe sich entsprechend

deuten. Im letzten Fall wurde eine natriumselektive Glasmembran-Elektrode, bei der also das thermodynamische Austauschgleichgewicht zwischen Natrium und Kalium sehr zugunsten des Natriums liegen soll, einer Elektrolyse in einer KCl-Lösung mit dabei verbundenen Kaliumionenübertritt in die Quellschicht unterworfen. Man erhielt durch diese Prozedur eine sehr selektive Kalium-Elektrode, zumindest solange bis die Kaliumionen durch Diffusion wieder aus der Membranphase hinausgewandert waren.

Es stellt sich die Frage, wie stabil das Elektrodenpotential ist, wenn die Störionen eigentlich bevorzugt vor den Meßionen (Konditionierungsionen) in die Elektrodenphase eindringen können (günstigere Lage des thermodynamischen Gleichgewichts)? Da bekannt ist, daß das Valinomycin größere Kationen bevorzugt, wurde eine pK-Flüssigmembran-Elektrode in Lösungen von Tetraäthylammoniumjodid vermessen. Die Abb. 46 und 54 zeigen die Ergebnisse. Im Gegensatz zu einer nur Dekanol enthaltenden kationensensitiven Elektrode, die auch bei dieser Ionensorte ihr charakteristisches sub-Nernst-Verhalten zeigt, beobachtet man bei der Flüssigmembran-Elektrode mit Valinomycin ein super-Nernst-Verhalten. Die

$\sqrt{t}$ -Auftragung des Elektrodenpotentials ergibt, daß für den Spannungsabfall, nach anfänglicher Positivierung, Diffusionsprozesse verantwortlich sind. Erst wenn sich die Tetraäthylammoniumionen homogen über die Membran verteilt haben, folgt die pK-Flüssigmembran-Elektrode, allerdings mit einem anderen E^0 -Wert (den für die Tetraäthylammoniumionen), auch gegenüber letzteren der Nernst-Gleichung.

Wenn bei ionenselektiven Elektroden also Übersteilheiten bei Ionensorten beobachtet werden, die bevorzugt vor der Konditionierungsionenart in die Elektrodenphase eintreten, so ist dies auf eine Veränderung des E^0 -Terms der Nernst-Gleichung zurückzuführen. Bei genügend langer Konditionierung und längeren Meßzeiten beobachtet man keine Übersteilheiten mehr, oder kann sie auf Veränderungen des Diffusionspotentials an der Bezugselektrode zurückführen.

EMK
[mV]

0

Flüssigmembran - Elektroden

n-Dekanol

+100

0,1 [M] KCl

n-Dekanol
+ Valinomycin

0,1 [M] NaCl

0,1 [M] (C₂H₅)₄N J

H₂O

0,1 [M] (C₂H₅)₄N J

EMK = f (√t)

+300

+400

+500

1

2

3

4

Zeit [h]

Abb.: 54 EMK-Zeit-Verhalten bei Anwesenheit von Störionen an einer Flüssigmembran-Elektrode mit und ohne Valinomycin

8. Schlußfolgerungen

Die Messungen von Kapitel 5 - 7 zeigen, daß ein ideales Nernst-Verhalten mit der betreffenden Meßionen-Austauschstromdichte korrelierbar ist. Das Selektivitätsverhalten hängt auch von dem Verhältnis der Austauschstromdichten von Meß- und Störionen ab, da bei der Potentialmessung nicht immer der thermodynamische Gleichgewichtszustand des Elektrodensystems abgewartet werden kann (vergl. Abb. 54).

Bei der Suche nach neuen geeigneten ionenselektiven Elektrodenmaterialien muß also darauf geachtet werden, daß auch der Phasenübergang in beiden Richtungen für das Meßion besonders erleichtert wird. Eine günstige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts allein genügt nicht, wie die gescheiterten Versuche mit BaSO_4 und Ni-diacetyldioxim als Elektrodenphase [8] gezeigt haben. Hier können unspezifische Ad- und Desorptionsvorgänge potentialbestimmend werden. Das chemische Gleichgewicht bestimmt allerdings die Eigenlöslichkeit der Membranphase in der wässrigen Meßlösung und damit die Nachweisgrenze.

Nach den vorliegenden Untersuchungen wird die 'chemische Forderung' für eine ausreichende Selektivität durch die Schwerlöslichkeit der betreffenden Verbindung (z. B. Ag_2S , LaF_3 , Glas, Meßionenkomplex in organischer Phase) erfüllt; demgegenüber scheint die "kinetische Forderung" mehr von dem strukturellen Aufbau der Verbindung abzuhängen. Ein hoher Fehlorderungsgrad des Kristallgitters ermöglicht eine höhere Ionenbeweglichkeit und damit auch höhere Austauschstromdichten. Bei den ionenselektiven organischen Phasen fällt auf, daß alle verwendeten selektiven Verbindungen (Valinomycin, Monactin, Dibenzo-18-krone-6 für K^+ -Ionen, Ca-didecylphosphat für Ca^{+} -Ionen) hydrophobe und hydrophile Gruppen enthalten. Dies erklärt ihr großes Ionenextraktionsvermögen. Im Gegensatz zu der mehr kovalenten Ni-diacetyldioxim - Verbindung wirken diese besonders selektiven Verbindungen hauptsächlich wegen der Meßionen-Dipol-Wechselwirkungen. Die an der Phasengrenze: organische Phase / wässriger Elektrolyt sitzenden mehr oder weniger orientierten Dipolgruppen verändern die Verhältnisse in der Helmholtzschicht stark gegenüber dem Zustand beim organischen Lösungsmittel allein. Nach Abb. 53 wird dadurch die Austauschstromdichte stark erhöht.

9. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage, warum viele als äußerst spezifisch bekannte Ionenreaktionen nicht als Grundlage entsprechend selektiver Elektroden geeignet sind. Nach einem Überblick über den Stand der theoretischen Deutungsversuche wird eine Modellvorstellung über die Wirkungsweise ionenselektiver Elektroden entwickelt, die die Kinetik der Phasengrenzreaktion mitberücksichtigt. Dies erweist sich als notwendig, weil man i. d. R. nicht für alle am Phasenübergang beteiligten Ionen die thermodynamische Gleichgewichtseinstellung im Meßsystem abwarten kann (s. Abb. 54). Die Kinetik einer Elektrodenreaktion drückt sich in der Größe der Standardaustauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential aus. Im experimentellen Teil wird daher der Zusammenhang zwischen der Standardaustauschstromdichte und dem potentiometrischen Verhalten bei den gängigsten Elektrodenarten untersucht.

Die exakte Bestimmung der Austauschstromdichte mit den für Metallelektroden entwickelten Methoden erweist sich wegen der Kompliziertheit der Vorgänge bei ionenselektiven Elektroden unter Stromfluß als unmöglich. Meßtechnische Schwierigkeiten ergeben sich vor allem durch den großen ohmschen Spannungsabfall an der Membran unter Stromfluß, der die genaue Bestimmung der Durchtrittsüberspannung, die man zur Berechnung der Austauschstromdichte braucht, sehr erschwert. Um die bei einem Stromfluß unvermeidbaren chemischen Veränderungen an der Membranoberfläche klein zu halten, werden vorwiegend Impulstechniken (Galvanostatische Einschaltmessung, potentiostatische Puls-Voltametrie) angewandt.

Theoretische Schwierigkeiten ergeben sich bei der Interpretation der Meßergebnisse. Die für Metallelektroden abgeleiteten Beziehungen können nicht ohne weiteres auf die hochohmigen, ionenleitenden Mischphasen der ionenselektiven Elektroden, die kein Äquipotentialvolumen ausbilden, übertragen werden.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen jedoch, daß sich unter bestimmten Voraussetzungen einige Meßergebnisse näherungsweise mit den für Metallelektroden abgeleiteten Beziehungen beschreiben lassen (s. Abb. 24, 37, 38, 41, 53).

Im Einzelnen werden Ag_2S -Membran-, pNa-Glasmembran und pK-Flüssigmembran-Elektroden untersucht. Es wird das Leitungsverhalten von selbst hergestellten Ag_2S -Preßlingen nach der Methode von Jaenicke et al. [70] bestimmt und eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur aufgeführten Daten gefunden. Quasi-stationäre, puls-voltametrisch aufgenommene Strom/Spannungs-Kurven an Ag-Metall- und Ag_2S -Elektroden zeigen, daß die Phasengrenze: $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, die bei allen "solid-state"- Ag_2S -Elektroden vorliegt, leicht polarisierbar ist im Gegensatz zu der Phasengrenze: $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Elektrolyt}$, an der die Ag^+ -Austauschstromdichte um mindestens den Faktor 20 größer ist als am reinen Ag-Metall. Dadurch wird das bessere potentiometrische Verhalten der Ag_2S -Elektrode und die schnellere Potentialeinstellzeit bei verdünnten Ag^+ -Lösungen verständlich.

Bei den pNa-Glasmembran-Elektroden wird die Na^+ -Standardaustauschstromdichte zu $i_0^0 \gg 10^{-6} [\text{A}/\text{cm}^2]$ abgeschätzt und der direkte experimentelle Nachweis des von der Segmentpotential-Theorie postulierten Diffusionspotentials innerhalb der Membran erbracht. In Übereinstimmung mit der von Buck [32] durchgeführten theoretischen Abschätzung, wird der Prozentsatz der am Diffusionsprozeß teilnehmenden einwertigen Ionen des Glases zu $\sim 0,1\%$ gefunden.

An einer selbstentwickelten Flüssigmembran-Elektrode wird die Standardaustauschstromdichte der K^+ -Ionen mit Valinomycin zu $i_0^0 \approx 0,25 [\text{mA}/\text{cm}^2]$, ohne Valinomycin zu $i_0^0 \approx 0,02 [\text{mA}/\text{cm}^2]$ abgeschätzt. Der erste Wert stimmt sehr gut mit den von Läger et al. [82] an dünnen Lipidmembranen bestimmten kinetischen Daten überein, wenn man eine homogene Verteilung der Valinomycin-Moleküle in der Membran annimmt. Für die Na^+ -Ionen wird an einer mit KCl-konditionierten Valinomycin enthaltenden Flüssigmembran-Elektrode eine ca. 30-fach kleinere Standardaustauschstromdichte abgeschätzt. Dieses Austauschstromdichte-Verhältnis ergibt ein Selektivitätsverhältnis $K_{\text{K-Na}}^{\text{Pot}} \approx 10^{-4}$.

Generell zeigen alle durchgeführten Untersuchungen eine enge Korrelation der Standardaustauschstromdichte mit einem idealen Nernst-Verhalten. Damit ergibt sich die Antwort auf die eingangs gestellte Frage: Viele äußerst spezifischen Ionenreaktionen lassen sich aus kinetischen Gründen nicht als Grundlage ionenselektiver Elektroden verwenden.

9. Verzeichnis der Symbole

A	Arbeitselektrode, Oberfläche
a_B	Aktivität der Komponente B
B	Bezugselektrode, Beweglichkeit
C	Kapazität
C_D	Kapazität einer Diffusionsgrenzschicht
C_R	Kapazität einer Reaktionsgrenzschicht
C_t	Doppelschichtkapazität
c_B	Konzentration der Komponente B
c_o^B	Konzentration an der Elektrodenoberfläche
c_o^o	Konzentration in der Lösung
D	chemischer Diffusionskoeffizient
D^*	Tracerdiffusionskoeffizient
d	Membrandicke
E	EMK einer Elektrodenmeßkette
E_i	Komplexbindungskonstante i. d. Membran multipliziert mit der Extraktionskonstanten E_o .
E_o	Extraktionskonstante
F	Faraday-Konstante, Kraft
f_B	Aktivitätskoeffizient der Komponente B
G	Gegenelektrode
ΔG^R	freie Reaktionsenthalpie
ΔG^*	freie Aktivierungsenthalpie
ΔH^*	Aktivierungsenthalpie
H_i	innere Helmholtzfläche
H_a	äußere Helmholtzfläche
h	Planck'sches Wirkungsquantum, Zeiteinheit: Stunde
i	Stromdichte
i_o	Austauschstromdichte
i_o^o	Standardaustauschstromdichte ($c = 10^0 [M]$)
J_i	Ionenstrom der Ionensorte i

K	Gleichgewichtskonstante
K_{M-S}^{Pot}	Selektivitätsverhältnis Meßion-Störion
k	Boltzmann-Konstante, Geschwindigkeitskonstante
L_{AB}	Löslichkeitsprodukt der Verbindung AB
M	Meßion, Metall, molar (= mol/l)
M_o^+	Kation auf Zwischengitterplatz
$M_{\square}$	Leerstelle in Kationengitter
min.	Zeiteinheit: Minute
N_B	Molenbruch der Komponente B
n	empirische Konstante
pA	$\equiv -\log a_A$
q	elektrische Ladung
R	allgemeine Gaskonstante, Widerstand
$R_{M)}$	Membranwiderstand
R_p	Anfangspolarisationswiderstand
S	Störion, empirische Konstante: Steilheit
s	Zeiteinheit: Sekunde, Plätze in Ionenaustauscher
$\Delta S^\ddagger$	Aktivierungsentropie
T	absolute Temperatur
t	Zeit
t_i	ionische Überföhrungszahl
U	Spannungsabfall über Membran ohne Stromfluß
u_B	elektrische Beweglichkeit der Komponente B
V	Spannungsabfall über Membran unter Stromfluß
x	Abstand
x^o	Fehlordnungsgrad
z_B	Ladungszahl eines Ions B (positiv für Kationen, negativ für Anionen)
Z	Impedanz

α	empirischer Koeffizient, Transferkoeffizient, Durchtrittsfaktor
β	empirischer Koeffizient
δ	Stöchiometrieabweichung
$\Delta\mathcal{E}$	Galvanispannung
$\Delta\mathcal{E}_{\text{gl}}$	Gleichgewichts-Galvanispannung
η	Überspannung
$\Delta\chi$	Oberflächenpotentialdifferenz
κ_e	Elektronenleitfähigkeit
κ_i	Ionenleitfähigkeit
κ_{tot}	Gesamtleitfähigkeit
μ_B	chemisches Potential der Komponente B bezogen auf 1 Mol
$\tilde{\mu}_B$	elektrochemisches Potential der Komponente B bezogen auf 1 Mol
Σ	Summenzeichen
ν	Frequenz
τ	Zeitkonstante
T	Transitionszeit
ψ	elektrisches Potential
$\ominus$	quasifreies Elektron
$\oplus$	Defektelektron

Literaturverzeichnis

- [1] K. Cammann: Fortschritte d. chem. Forschung 8 (2),
222 (1967)
- [2] F. Oehme: G.I.T. Fachz. Lab. 11, 1051 (1967)
- [3] K. Cammann: Naturwissenschaften 57, 298 (1970)
- [4] R.A. Durst (ed.): "Ion selective electrodes", NBS special
publication No. 314, Washington, Govern-
ment office 1969
- [5] K. Cammann: "Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektro-
den", Springer-Verlag, Berlin 1973
- [6] W. Simon, H.R. Wuhrmann, W.E. Morf: Helv. Chim. Acta
56, 1011 (1973)
- [7] B.P. Nikolsky, M.M. Shultz, N.V. Peschechonowa,
A.I. Parfenov, A.A. Belijustin, V.S. Bobrov: Vestn.
Leningrad Univ. Nr. 4, 73 (1963)
- [8] E.B. Buchanan, J.L. Seago: Analyt. Chem. 40, 517 (1968)
- [9] W. Simon: Vortrag Analytica 72, München
- [10] J.H. Boles, R.P. Buck: Analytic. Chem. 45, 2057 (1973)
- [11] H. James, G. Garmack, H. Freiser: Analytic. Chem. 44,
856 (1972)
- [12] J. Růžička, C.G. Lamm, J.C. Tjell: Anal. Chim. Acta 62,
15 (1972)
- [13] M. Cremer: Z. Biol. 47, 562 (1906)
- [14] K. Horovitz: Z. Physik 15, 369 (1923)
- [15] H. Schiller: Anal. d. Phys. (4) 79, 105 (1924)
- [16] B. Lengyel, E. Blum: Trans. Faraday Soc. 30, 461 (1934)
- [17] J. Evstopjev, Suikovskaja in B.P. Nikolsky: J. phys. Chem.
(russ.) 10, 495 (1937)
- [18] L. Michaelis: Naturwissenschaften 14, 33 (1926)
- [19] M. Dole: J. Amer. chem. Soc. 54, 2120, 3095 (1932)
- [20] K. Schwabe, H. Dahms: Mber. dtsch. Akad. Wiss. Berlin 1,
279 (1959)

- [21] E. Pungor, K. Toth, J. Havas: Acta Chim. Acad. Sci. Hung.
48, 77 (1966)
- [22] "Glass microelectrodes", eds. Lavallée, Schanne. J. Wiley
1969
- [23] W. Nernst: J. phys. Chem. 9, 137 (1892)
- [24] K. Schwabe, H. D. Suschke: Angew. Chem. 76, 39 (1964)
- [25] G. Haugaard: Nature 140, 66 (1937)
- [26] G. Eisenman (ed.): "Glass electrodes for hydrogen and
other cations", M. Dekker, New York
1967
- [27] B. P. Nikolsky, T. A. Tolmatschewa: J. phys. Chem. (russ.)
10, 593 (1937)
- [28] B. P. Nikolsky: ebenda 27, 724 (1953)
- [29] N. A. Ismailow, A. G. Wassiljew: J. physik. Chem. (russ.)
30, 1500 (1956)
- [30] K. Horovitz: Nature 127, 440 (1931)
- [31] G. Eisenman, D. O. Rudin, J. U. Casby: Science 126, 831
(1957)
- [32] R. P. Buck: Analyt. Chem. 45, 654 (1973)
- [33] H. Eyring, S. Glasstone, K. J. Laidler: J. Chem. Phys.
7, 1053 (1939)
- [34] T. N. Andersen, H. Eyring: Physical Chemistry Vol. IX A
Academic Press, New York (1970)
- [35] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy: Modern Electrochemistry
New York, Plenum Press 1970
- [36] C. Wagner, W. Traud: Z. Elektrochem. 44, 391 (1938)
- [37] G. Kimball, A. Glassner: J. Chem. Phys. 8, 815 (1940)
- [38] J. O'M. Bockris: "Modern Aspects of Electrochemistry"
(eds.: Bockris, Conway) Vol. 1, Butter-
worth, London 1954
- [39] F. G. K. Baucke: Vortrag: International Workshop on Ion
Selective Electrodes, Schloß Reisenberg,
Sept. 74

- [40] M. Eigen, L. de Maeyer: Z. Elektrochem. 59, 986 (1955)
- [41] J. A. V. Butler: Trans. Faraday Soc. 19, 729 (1924)
- [42] T. Erdey-Gruz, M. Volmer: Z. Physik. Chem. (Leipzig)
150, 203 (1930)
- [43] E. Lange, H. Göhr: Thermodynamische Electrochemie
Heidelberg 1962
- [44] M. Koebel: Diss. Nr. 4853, Zürich 1972
- [45] H. J. S. Sand: Z. physik. Chem. 35, 641 (1900)
- [46] P. Delahay, T. Berzins: J. Amer. Chem. Soc. 75, 2486 (1953)
ebenda 77, 6448 (1955)
- [47] D. Inman, J. O'M. Bockris, E. Blomgren: J. Electroanal.
Chem. 2, 506 (1961)
- [48] K. S. Fletcher, R. F. Mannion: Analyt. Chem. 42, 285 (1970)
- [49] Gmelin: Silber: Verbindungen mit S, Se, Te, Po, B, C und Si
3. Ergänzungsband 1973
- [50] F. C. Kracek: Trans. Am. Geophys. Union 27, 364 (1946)
- [51] N. Valverde: Z. Phys. Chem. (Frankfurt): 70, 113 (1970)
- [52] L. D. Yushina, S. V. Karpachev, Y. S. Fedyaev: Soviet
Electrochem. 8, 1513 (1972)
- [53] W. Jost, P. Kubaschewski: Z. Phys. Chem. (Frankfurt):
60, 69 (1968)
- [54] J. Derén, J. Haber, S. Mrowec, T. Werber: Naturwissen-
schaften 45, 161 (1958)
- [55] J. B. Clark, E. Rapoport: J. Phys. Chem. Solids 31, 247 (1970)
- [56] P. W. Bridgman: Proc. Am. Acad. Sci. 72, 45 (1937)
- [57] C. Wagner: J. chem. Phys. 21, 1819 (1953)
- [58] H. Rickert: "Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe",
Springer-Verlag, Berlin 1973
- [59] C. Tubandt, H. Reinhold: Z. Elektrochem. 37, 589 (1931)
- [60] A. J. Frueh: Z. Krist. 110, 136 (1958)
- [61] H. Rickert: Z. phys. Chem. N. F. 23, 355 (1960)
- [62] D. Péschanski: J. Chimie phy. 47, 933 (1950)

- [63] C. Wagner: Z.phys.Chem. B. 32, 447 (1936)
- [64] M. Koebel: Analyt.Chem. 46, 1559 (1974)
- [65] H. Gerischer: Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 26, 223 (1960)
- [66] H. Gerischer: Z.Phys.Chem.(Frankfurt) 27, 48 (1961)
- [67] H. Gerischer in: Physical Chemistry, An Advanced
Treatise, Vol.IXA, Academic Press,
New York (1970)
- [68] H. Gerischer: Z.Electrochem. 54, 366 (1950)
- [69] M.H. Sorrentino, G.A. Rechnitz: Analyt.Chem. 46, 943
(1974)
- [70] W. Jaenicke, E.M. Khairy, W. Schäfer: Z.Elektrochem.
70, 421 (1966)
- [71] H. Gerischer: Z.Elektrochem. 62, 256 (1958)
- [72] H. Gerischer, R.P. Tischer: Z.Elektrochem. 61, 1159
(1957)
- [73] E. Budewski, W. Bostanoff: Electrochim. Acta 9, 477
(1964)
- [74] E. Budewski et al.: Electrochim. Acta 11, 1697 (1967)
- [75] F. Oehme: Persönl. Mitteilung
- [76] G. Eisenman in[22]
- [77] H. Doremus in[26]
- [78] G. Eisenman in[26]
- [79] A.E. Owen: Progr.Ceramic Sci. 3, 77 (1963)
- [80] Orion: Newsletter Nr. 1 & 2 (1971)
- [81] O. Kedem, M. Perry, R. Bloch: Vortrag IUPAC-Symposi-
um on ion selective electrodes, Cardiff 1973
- [82] P.Läuger, E. Bamberg, R. Benz, G. Stark: Chemie in unserer
Zeit 8, 33 (1974)
- [83] B.P. Nikolsky, M.M. Shultz, N.V. Peschechonowa,
A.A. Belijustin: Ber.Akad.Wiss.UdSSR 14, 641 (1961)

Lebenslauf

- 15.5.1939 Geboren als Sohn des Graphikers Karl Cammann
und seiner Ehefrau Gertrud, geb. Ketterer in
Düsseldorf
- 4.46 - 4.50 Volksschule in Düsseldorf
- 4.50 - 4.56 Realschule in Düsseldorf
- 4.56 - 9.59 Chemielaboranten-Lehre im Max-Planck-Institut
für Eisenforschung in Düsseldorf
- 9.59 - 9.60 Grundwehrdienst
- 9.60 - 8.63 Chemie-Ingenieur-Studium an der Staatl.
Ingenieurschule für Maschinenwesen in Essen;
ausgezeichnet mit der besonderen Empfehlung
eines weiterführenden Hochschulstudiums
(Hochschulreife)
- 8.63 - 5.65 Leiter der Gruppe Elektrochemie bei der Fa.
Beckman Instruments, München
- 5.65 - 8.70 Chemie-Studium an der TU, München, Diplom-
arbeit bei Herrn Prof. Dr. H. Gerischer über:
Photoeffekte am System: Metall/ZnO/Elektrolyt
- 8.70 Wiss. Mitarbeiter am Mineralogisch-Petrograph. -
Institut der Universität München

